

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Нижнетагильский технологический институт (филиал)

Б. П. ЮРЬЕВ
Л. Б. БРУК
Н. А. СПИРИН
О. Ю. ШЕШУКОВ
В. А. ГОЛЬЦЕВ
О. И. ШЕВЧЕНКО
А. А. МЕТЕЛКИН

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

Монография

Нижний Тагил

2018

УДК 669.16:622.341.1–182
ББК 34.31
О75

Рецензенты:

директор по науке и технике ОАО «Научно-исследовательский институт
металлургической теплотехники «ВНИИМТ» (г. Екатеринбург),
лауреат Премии Совета Министров СССР, заслуженный металлург РФ,
д-р техн. наук, проф. Г. М. Дружинин;
гл. науч. сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки,
Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург),
д-р техн. наук, проф. А. Н. Дмитриев

О75 Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей :
научная монография / Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук, Н. А. Спирин, О. Ю. Шешуков, В. А. Гольцев, О. И. Шевченко, А. А. Метелкин ; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2018. – 310 с.

ISBN 978-5-9544-0090-8

Приведены результаты исследований физикохимических, теплотехнических и кинетических закономерностей процессов при обжиге железорудных окатышей в лабораторных и промышленных условиях. Изучено влияние структуры расплавленных и твердых силикатных связок на механохимические свойства окускованных железорудных продуктов и их поведение при восстановлении. Даны рекомендации по использованию полученных результатов при разработке оптимальных режимов обжига, позволяющих получать железорудные окатыши с высокими металлургическими свойствами.

Предназначена для инженерно-технических работников горнообогатительных комбинатов, специалистов научно-исследовательских и проектных институтов, может быть полезна преподавателям, студентам и аспирантам металлургических специальностей.

**УДК 669.16: 622.341.1–182
ББК 34.31**

Библиогр.: 260 назв. Рис. 99. Табл. 71.

ISBN 978-5-9544-0090-8

© Юрьев Б. П., Брук Л. Б., Спирин Н. А.,
Шешуков О. Ю., Гольцев В. А., Шевченко О. И.,
Метелкин А. А., 2018
© ФГАОУ ВО НТИ (филиал) УрФУ
© ФГАОУ ВО УрФУ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ	10
1.1. Исследование процесса окисления магнетита	10
1.2. Изучение процесса окисления в железорудных материалах при низких температурах	17
1.3. Исследование процесса окисления в железорудных материалах при умеренных и высоких температурах	26
1.4. Результаты исследования процесса окисления железорудных материалов	36
1.5. Изучение кинетики окисления окатышей Качканарского ГОКа ...	46
1.6. Разработка математической модели кинетики процессов при термообработке железорудных окатышей	57
1.7. Изучение процесса диссоциации гематита при обжиге железорудных окатышей.....	70
1.8. Кинетический анализ процесса восстановления гематита до магнетита.....	79
1.9. Влияние температуры и состава газа на кинетику обжига окатышей.....	96
1.10. Процессы десульфурации при обжиге железорудных окатышей.....	102
1.11. Изучение механизма и кинетики десульфурации железорудных окатышей.....	113
1.12. Методика расчета напряжений в обожженных железорудных окатышах при их охлаждении	119
1.13. Термодинамика спекания железорудного окатыша.....	128
1.14. Исследование массообмена при окислительном обжиге офлюсованных окатышей.....	137
1.15. Теплообмен в слое железорудных окатышей и влияние на него различных факторов	152
1.15.1 Особенности нагрева слоя магнетитовых офлюсованных окатышей	152
1.15.2. Обзор существующих решений по теплообмену в слое	154
1.15.3. Разработка метода расчета теплообмена в слое с применением линейно-ступенчатой аппроксимации граничных условий задачи	156

1.15.4. Метод численного расчета теплообмена в слое окатышей с помощью ЭВМ	165
1.15.5. Примеры расчета теплообмена в слое окатышей	172
1.15.6. Влияние размера железорудных окатышей на интенсивность теплообмена в неподвижном слое	175
1.16. Кинетика взаимодействия углерода с оксидной фазой металлизированных окатышей	182
1.17. Методика определения физико-химических характеристик зернистых материалов	194
1.18. Расчет газодинамического сопротивления слоя окатышей	198
1.18.1. Обзор проведенных расчетов	198
1.18.2. Определение порозности слоя окатышей	209
1.18.3. Определение среднего размера окатышей	212
1.19. Газодинамическое сопротивление слоя окатышей на обжиговой машине	215
1.19.1. Газодинамическое сопротивление слоя окатышей с учетом порозности	215
1.19.2. Порозность слоя окатышей на обжиговой машине	220
2. ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ОКУСКОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ СИЛИКАТНЫХ СВЯЗОК	227
2.1. Поверхностное натяжение, полимеризация и изменение полимерной структуры силикатных расплавов с температурой	227
2.2. Процессы жидкофазного спекания в дисперсных многокомпонентных системах на основе оксидов железа	237
2.3. Модель жидкофазного спекания в дисперсных многокомпонентных железорудных системах	252
2.4. Расчет вязкости кальциево-железисто-силикатных систем с использованием полимерной модели	258
2.5. О шлакообразовании при термической обработке окускованных продуктов	270
2.6. Влияние физико-химических свойств силикатных связок на структуру обожженных окатышей	281
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	290
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	292

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для дальнейшего совершенствования технологии производства окатышей с требуемыми свойствами, необходимо, прежде всего, иметь данные о закономерностях, протекающих в них процессах. Обжиг железорудных окатышей сопровождается целым комплексом физико-химических и теплотехнических процессов (окисление магнетита, разложение сульфатов и карбонатов, образование минералов в твердой фазе и из расплава, диффузия, спекание, теплопередача, массообмен и др.). Многие процессы протекают с выделением или поглощением теплоты, что оказывает влияние на тепловое состояние слоя обжигаемых гранул.

Наибольший интерес представляет изучение процесса окисления магнетита, который является основным железосодержащим минералом в окатышах и при окислении которого выделяется большое количество теплоты. Зная температурные интервалы окисления магнетита и его кинетику, можно рационально распределять выделившуюся теплоту по длине конвейерной машины.

Научная монография написана сотрудниками Института новых материалов и технологий и Нижнетагильского технологического института (филиал) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Полученные в монографии результаты представляют определенный интерес для специалистов, занимающихся вопросами подготовки железорудного сырья к металлургическим переделам, и позволяют использовать их при разработке оптимальных режимов обжига с получением железорудных окатышей с высокими металлургическими свойствами.

Монография предназначена для инженерно-технических работников проектных институтов и промышленных предприятий, а также может быть полезна преподавателям, студентам старших курсов и аспирантам высших учебных заведений.

Авторы благодарят директора по науке и технике ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники» (ВНИИМТ), лауреата Премии Совмина СССР, заслуженного металлурга РФ, доктора технических наук, профессора Г. М. Дружинина и доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения «Институт металлургии Уральского отделения РАН» А. Н. Дмитриева за ценные замечания, сделанные при рецензировании монографии. Учет этих замечаний, несомненно, способствовал улучшению содержания представленного материала.

Авторы считают выход в свет этой монографии своевременным и осознают, что работа над совершенствованием технологии подготовки железных руд к пирометаллургическим переделам будет продолжаться.

Авторы просят читателей свои отзывы направлять по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт новых материалов и технологий и по электронной почте immt@urfu.ru.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение производства чугуна и стали в стране обеспечивается соответствующим развитием сырьевой базы, главным образом за счет широкого внедрения экономических схем глубокого обогащения руд и прогрессивных способов подготовки сырья к металлургическому переделу, одним из которых является окомкование. Развитию этого способа способствовало низкое содержание железа в рудах и нахождение его в кусках руды в виде тонко вкрапленных включений, что вызывает необходимость их измельчения до крупности 0,074 мм, последующего обогащения и окускования, т. е. получения железорудных окатышей.

Процесс изготовления окатышей из концентрата состоит из двух основных последовательных операций – получение сырых гранул заданного размера и последующего упрочнения их высокотемпературным обжигом. Благодаря высокой прочности, позволяющей без разрушения транспортировку с перегрузками, пористости и шаровидной формы окатыши являются эффективным сырьем для доменных печей. Доменные плавки с применением железорудных окатышей показали высокую эффективность применения окатышей по сравнению с использованием агломерата и сырой руды. Обоженные гранулы отличаются высоким содержанием железа, большой механической прочностью, удовлетворительной восстановимостью, а также однородностью химического и гранулометрического составов.

Окислительный обжиг в настоящее время является одним из важнейших технологических этапов производства окатышей пирометаллургическим способом. Исходными железорудными материалами для получения окатышей в общем случае могут быть магнетитовые, гематитовые, бурожелезняковые и сидеритовые концентраты и руды, а также комплексное железорудное сырье. Наибольшая доля сырья для современного производства окатышей приходится на магнетитовые концентраты. Поэтому в нашей стране железорудные концентраты получают преимущественно обогащением магнетитовых руд.

Обжиг окатышей осуществляют в агрегатах различного типа, однако технологическая сущность протекающих при этом процессов в принципе одинакова. Эта стадия обработки окатышей представляет собой сочетание теплотехнических процессов, определяющих конструкцию и экономичность агрегатов для обжига и физико-химических процессов, определяющих механизм и кинетику упрочнения, а также свойства готового продукта. В настоящее время на современных промышленных фабриках в качестве агрегата для обжига окатышей используют шахтные печи, конвейерные машины и комби-

нированные установки различного типа. Наибольшее распространение в нашей стране получили обжиговые конвейерные машины.

Одним из резервов сокращения расхода кокса в доменных печах является улучшение качества железорудных окатышей. Опыт работы доменных печей в стране свидетельствует о существенном улучшении технологии доменной плавки при использовании офлюсованных окатышей. Однако при восстановлении прочность офлюсованных окатышей несколько ниже неофлюсованных. Для улучшения эффективности использования офлюсованных окатышей предлагается формировать в их структуре магнетитогематитовую и вюститно-магнетитовую структуры.

При разработке оптимальных технологических схем получения магнетитовых окатышей необходимо иметь данные, связывающие кинетику окисления магнетита, являющимся в них основным железорудным минералом, со структурой и прочностью окатываемых материалов. Изучение кинетики окисления магнетита представляет определенный интерес, т. к. реакция окисления магнетита является одной из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термическую обработку магнетитовых окатышей. Образующийся при обжиге окатышей гематит – весьма активный химический компонент, при спекании зерен которого повышаются прочностные характеристики окатышей и существенно интенсифицируются твердофазные реакции с участием извести.

Большое влияние на свойства окатышей и, особенно на их поведение при восстановлении оказывает температурный интервал окисления, т. к. условия окисления магнетита в окатышах определяют образование твердофазных ферритов. Окисление магнетита сопровождается выделением значительного количества теплоты. Зная температурные интервалы окисления магнетита, можно рационально распределять источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа. В результате достигается оптимизация теплового режима обжига и снижение удельного расхода топлива. Данные о кинетике окисления железорудных окатышей во всем диапазоне температур весьма важны и для оценки степени завершенности обжига к тому или иному моменту времени.

Для разработки оптимальных режимов термообработки окатышей на обжиговых машинах конвейерного типа авторами монографии создана математическая модель кинетики окислительно-восстановительных реакций, главными из которых являются реакции окисления магнетита и диссоциации гематита. Созданы методы расчета кинетических параметров, используемые для математической обработки экспериментальных данных, полученных при исследовании

процессов окисления и диссоциации при обжиге железорудных окатышей. Созданная математическая модель использована для разработки оптимальных режимов термообработки новой технологии обжига окатышей в регулируемой атмосфере.

Тепловая обработка слоя офлюсованных железорудных окатышей сопровождается наряду с теплообменом между газом – теплоносителем и слоем материала переносом массы вещества как в целом по слою, так и в пределах отдельных окатышей. Источниками, генерирующими потоки массы вещества при упрочняющем обжиге офлюсованных магнетитовых окатышей, являются реакции окисления магнетита до гематита и разложения карбонатов.

Одним из наиболее эффективных средств дальнейшего повышения технико-экономических показателей доменной плавки является улучшение качества окускованного железорудного сырья и, в частности, окатышей. Основным недостатком окатышей является разрушение их при восстановлении в верхних горизонтах доменной печи. Это приводит к снижению ее производительности и увеличению расхода кокса. В связи с этим возникает необходимость изучения влияния минерального состава окатышей и их структуры на прочность при восстановительно-тепловой обработке. Важная роль при этом должна отводиться анализу состава и структуры шлаковых связок, т. к. практика показывает, что одним из возможных путей получения прочных при восстановлении окускованных материалов является формирование при обжиге шлаковой связки с определенными физико-химическими свойствами. Однако в проведенных ранее исследованиях практически отсутствует целостный подход к этому вопросу, позволяющий исходя из состава и свойств связки, прогнозировать структуру окатышей и их поведение при восстановлении.

Поэтому в монографии приведены результаты исследований по изучению влияния структуры силикатных связок на механо-химические свойства окускованных железорудных продуктов. В частности, изучение состава и свойств шлаковых связок в окатышах позволило разработать способ получения прочных при восстановлении железорудных окатышей за счет формирования в их структуре силикатных связок определенного состава.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ ОКАТЫШЕЙ

1.1. Исследование процесса окисления магнетита

Обжиг железорудных окатышей сопровождается целым комплексом явлений: окисление магнетита, разложение сульфидов и карбонатов, образование минералов в твердой фазе и из расплава, диффузия, спекание, теплопередача и др. [1–11]. Многие явления протекают с выделением или поглощением теплоты, что оказывает влияние на тепловое состояние слоя обжигаемых гранул.

Наибольший интерес представляет изучение процесса окисления магнетита, который является основным железосодержащим минералом в окатышах [12]. При этом процессе выделяется достаточно большое количество теплоты [13]. Теплота окисления магнетита, отнесенная к температуре 298 К, составляет примерно 500 кДж/кг. Если среднюю теплоемкость смеси оксидов Fe_3O_4 и Fe_2O_3 определить по табличным значениям истинной теплоемкости [14, 15] как полусумму отношения интеграла функции $C_p = a + bT + c'T^2$, кДж/(кг К), взятого в данном интервале температур, к разности между верхним и нижним пределами этого же интервала температур и предположить, что окисление магнетита начинается после нагрева материала до 773 К, то окажется, что в адиабатических условиях только за счет теплоты, выделившейся от окисления Fe_3O_4 , можно обеспечить повышение температуры смеси оксидов Fe_3O_4 и Fe_2O_3 на 745 К, т. е. можно нагреть эту смесь до 1245 К без подвода теплоты от внешнего источника. Учитывая, что содержание магнетита в железорудных концентратах менее 100 %, а реальный процесс нагрева материала сопровождается тепловыми потерями и затратой теплоты на эндотермические реакции (разложение карбонатов, гидратов и т. п.), суммарное тепловыделение в условиях обжига окатышей меньше, чем при адиабатическом окислении чистого магнетита. Однако и в этом случае нельзя пренебрегать тепловыделением, которое является достаточно ощутимым в общем балансе теплоты. Его правильное использование может дать заметную экономию топлива, расходуемого для отопления технологических зон обжиговых установок.

Ниже рассмотрены результаты по экспериментальному определению теплоты окисления единицы массы природного магнетита с оценкой точности измерений и установлением температурных границ, в которых происходит это окисление [12].

В работе использованы крупные монокристаллы магнетита октаэдрической формы, извлеченные из хлоритовых сланцев Шабровского талькового рудника (Средний Урал). Размер отдельных кристаллов по оси четвертого порядка достигал 2–3 см. Согласно петрографическому исследованию в образцах магнетита обнаружены отдельные микротрещины, вокруг которых заметен продукт распада твердого раствора (пластинки ильменита $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) и обнаружена решетчатая структура. Заметны также единичные включения темно-серого цвета призматической формы, относящиеся к нерудным составляющим с отрицательным рельефом. Образцы имели следующий химический состав: 99,2 % Fe_3O_4 ; 0,12 % SiO_2 ; 0,12 % TiO_2 ; 0,30 % Al_2O_3 ; 0,12 % MgO ; 0,09 % MnO ; 0,03 % NiO ; 0,02 % CoO (по массе).

Для снятия дифференциальных кривых нагревания образца использовали пирометр Курнакова. Нагрев печи с образцом магнетита осуществляли в атмосфере воздуха с постоянной скоростью 10 К/мин. Для измерения температуры применяли стандартную дифференциальную платинородий-платиновую термопару.

В качестве инертного вещества в рассматриваемом интервале использовали химически чистый оксид Fe_2O_3 , прокаленный при 1173 К до постоянной массы. Масса испытываемого образца составляла 3,2 г. Размер зерен не превышал 0,060 мм.

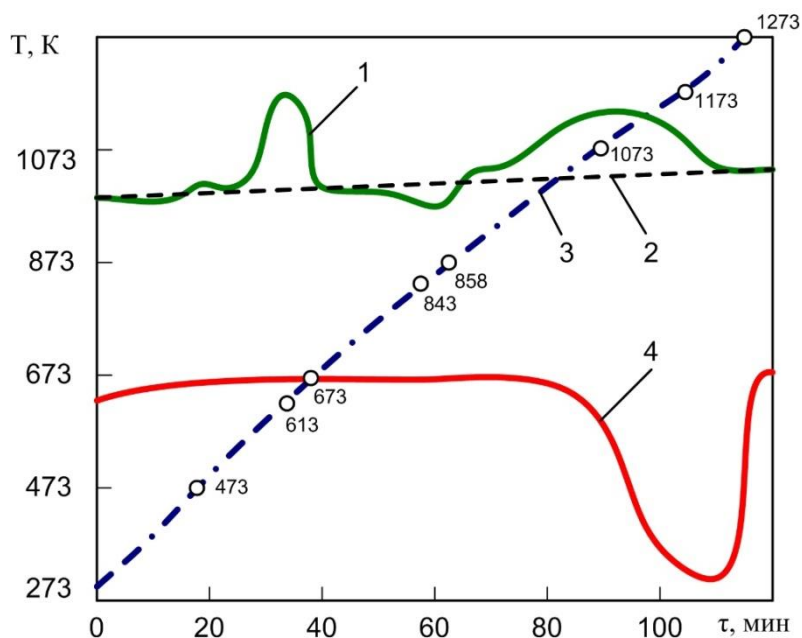
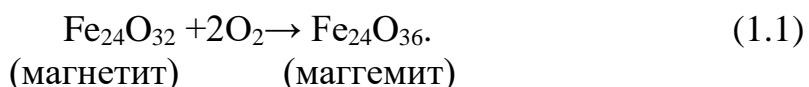


Рис. 1.1. Изменение температур при нагреве исследуемых образцов:
 1 – дифференциальная кривая, полученная при нагреве природного магнетита;
 2 – нулевая базовая линия при $\Delta T = 0$; 3 – кривая изменения температуры материала;
 4 – дифференциальная кривая, полученная при нагреве карбоната кальция

Дифференциальные кривые (рис. 1.1) показывают хорошую воспроизводимость процессов, протекающих при окислительном обжиге магнетита. Уже при температуре 473 К начинается заметное отклонение дифференциальной кривой нагревания от нулевой базовой линии, что соответствует поверхностному окислению магнетитовых зерен. В этот же период происходит зарождение новой фазы γ - Fe_2O_3 , являющейся продуктом низкотемпературного окисления, причем магнитные свойства γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 почти идентичны. Указанные фазы различаются окраской и наличием у оксида Fe_3O_4 избыточных атомов кислорода, которые не влияют на магнитные свойства. В γ - Fe_2O_3 отсутствует двухвалентное железо. Это исключает предположение о том, что магнитные свойства соединения обусловлены твердым раствором магнетита в ромбоэдрической фазе α - Fe_2O_3 . Элементарной ячейке γ - Fe_2O_3 отвечает состав $\text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$, поэтому окисление протекает по реакции, стехиометрическое уравнение которой можно представить в виде



Образованию новой фазы γ - Fe_2O_3 на поверхности зерен магнетита соответствует появление внутреннего диффузионного сопротивления, величина которого пропорциональна толщине вновь образовавшейся фазы. К моменту полного окисления поверхности зерен магнетита процесс окисления сильно затормаживается из-за низких коэффициентов диффузии атомов кислорода и ионов железа через слой γ - Fe_2O_3 при умеренных температурах. Это явление отображено на дифференциальной кривой горизонтальной линией в интервале температур 673–843 К. Первый экзотермический эффект, имеющий максимум при 613 К, исчерпывается к моменту достижения температуры образца 673 К. При температурах выше 858 К дальнейший процесс окисления заметно интенсифицируется по двум причинам: в результате образования микротрещин и дефектов кристаллической решетки, связанным с магнитным превращением железа; вследствие повышения коэффициента диффузии при нагреве исследуемого образца до более высоких температур.

Температура 846 К (в опытах изменялась в пределах 843–858 К) известна для магнетита как точка Кюри, относительно которой имеются различные мнения. При достижении точки Кюри вследствие резкого изменения магнитного состояния и, следовательно, внутренней магнитной энергии тела происходит поглощение (или выделение) теплоты. Вследствие этого на дифференциальных кривых нагревания

точка Кюри фиксируется в виде незначительного по величине обратимого эндотермического эффекта. Известно, что магнитные превращения всегда сопровождаются незначительными упругими деформациями кристаллической решетки, способствующими образованию в образце микротрещин и дефектов, а также раскрытием зерен магнетита. После поверхностного окисления зерен проявляется второй, растянутый во времени экзотермический эффект, начинающийся при температуре выше 858 К.

На восходящей ветви термограммы имеется незначительное по величине отклонение, свидетельствующее о наличии эндотермического эффекта при температурах 938–948 К, связанного с магнитным превращением гематита, образовавшегося на первой стадии окисления магнетита. Этот эффект способствует еще большему раскрытию зерен магнетита. Второму экзотермическому эффекту соответствует максимум отклонения показаний дифференциальной термопары при температуре 1073 К. Завершается процесс окисления образца при температуре, близкой к 1273 К. Полноту окисления магнетитовых зерен контролировали по результатам химического анализа, согласно которому содержание FeO в навеске после обжига не превышало 0,6 %.

Для изучения изменения массы образца природного магнетита при нагревании была использована гравиметрическая установка с непрерывной регистрацией изменения массы на аналитических весах со встроенным дифференциально-трансформаторным датчиком с передачей показаний на вторичный самопишущий прибор. Точность взвешивания составляла $\pm 0,0005$ г. Кривая изменения массы образца природного магнетита (начальная масса $m_{\text{нач}}$ составляла 530 мг) приведена на рис. 1.2. Установлено, что расхождение между приращением массы образца, определенным по стехиометрическому уравнению реакции окисления магнетита, и приращением массы образца, полученным на экспериментальной установке, составило

$$(18,27 - 18,00)100/18,27 = 1,48 \%,$$

где 18,27 мг – теоретическое увеличение массы образца при окислении магнетита; 18,00 мг – увеличение массы образца, определенное экспериментальным способом.

Для применения полученных дифференциальных кривых для количественных расчетов тепловых эффектов при окислении магнетита были сняты дифференциальные кривые нагрева образцов карбоната кальция марки ч.д.а. с содержанием основного компонента около 98 %, максимум отклонений которых от оси времени находился при температуре 1173 К.

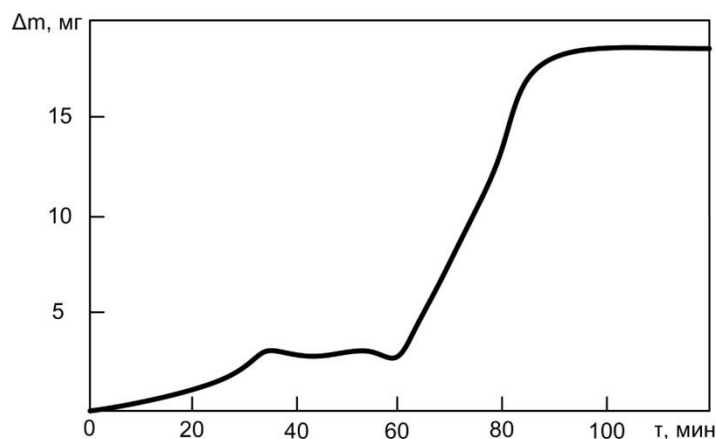


Рис. 1.2. Кривая изменения массы образца из природного магнетита при нагревании

В соответствии с методом отдельного эталона неизвестный тепловой эффект можно определить по тепловому эффекту эталона (CaCO_3) и величинам площадей (S) фигур на термограммах между дифференциальными кривыми нагрева и осью времени, которые пропорциональны тепловым эффектам эталона и исследуемого вещества (Fe_3O_4):

$$\frac{Q_{\text{CaCO}_3}}{Q_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = \frac{S_{\text{CaCO}_3}}{S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}, \quad (1.2)$$

откуда

$$Q_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{Q_{\text{CaCO}_3} S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{S_{\text{CaCO}_3}}. \quad (1.2, a)$$

Первая стадия процесса окисления оксида Fe_3O_4 с экзотермическим тепловым эффектом совершалась с максимумом при температуре 613 К, а максимум разложения CaCO_3 соответствует 1173 К; поэтому оба процесса приводили к одинаковой температуре 1073 К (к максимальной температуре второй стадии окисления магнетита). С этой целью вводили поправочный коэффициент K_1 :

$$K_1 = \frac{\Delta H'_{1073}}{\Delta H''_{613}} = \frac{247,680}{226,732} = 1,092, \quad (1.3)$$

где $\Delta H'_{1073}$ – тепловой эффект реакции окисления оставшегося в объеме зерен Fe_3O_4 при температуре 1073 К, кДж/моль;

$\Delta H''_{613}$ – тепловой эффект реакции поверхностного окисления зерен магнетита при температуре 613 К, кДж/моль.

Имея в виду площадь одной и той же фигуры, ограниченной дифференциальной кривой и осью времени, отнесенную к разным температурам, можно записать аналогичное соотношение:

$$K_1' = \frac{S''_{1073}}{S''_{613}} = 1,092, \quad (1.3, a)$$

где S''_{1073} – площадь фигуры, которая была образована на термограмме дифференциальной кривой, отвечающей процессу окисления зерен Fe_3O_4 с поверхности при температуре 1073 К;

S''_{613} – площадь фигуры, полученная на термограмме при окислении поверхности зерен магнетита при температуре 613 К ($S''_{613} = 1,548 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$).

Из выражения (1.3, a) определим

$$S''_{1073} = S''_{613} \cdot K_1 = 1,548 \cdot 10^{-4} \cdot 1,092 = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2.$$

Общая площадь фигуры, полученная при окислении магнетита, составит

$$S_{\text{общ}} = S'_{1073} + S''_{1073} = 11,10 \cdot 10^{-4} + 1,69 \cdot 10^{-4} = 12,79 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2,$$

где $S'_{1073} = 11,10 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ – площадь фигуры, которая образована на термограмме дифференциальной кривой при окислении остаточного магнетита при 1073 К.

Аналогичным способом приводили к температуре 1073 К площадь фигуры, полученной на термограмме процесса разложения CaCO_3 при температуре 1173 К:

$$K_2 = \frac{\Delta H'_{1073}}{\Delta H''_{1173}} = \frac{S'_{1073}}{S''_{1173}} = \frac{167,173}{164,853} = 1,014,$$

где $\Delta H'_{1073} = 167,173$ и $\Delta H''_{1173} = 164,853$ – тепловые эффекты реакции разложения карбоната кальция при температурах 1073 и 1173 К, кДж/моль;

$$S'_{1073} = K_2 \cdot S''_{1173} = 1,014 \cdot 20,14 = 20,43 \text{ см}^2;$$

S''_{1173} – площадь фигуры, полученная на термограмме дифференциальной кривой при разложении CaCO_3 при температуре 1173 К.

Тогда из выражения (1.2, а) находим, что

$$Q_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{\frac{12,79 \cdot 10^{-4}}{3,2 \cdot 10^{-3}} 1671,70}{\frac{20,43 \cdot 10^{-4}}{1,5 \cdot 10^{-3}}} = \frac{668,157}{1,362} = 491 \text{ кДж/кг},$$

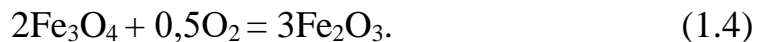
где $12,79 \cdot 10^{-4}$ – общая площадь фигуры, образованной на термограмме дифференциальной кривой при окислении, м^2 ;

$20,43 \cdot 10^{-4}$ – площадь фигуры, образованной на термограмме дифференциальной кривой при разложении CaCO_3 при 1173 К, м^2 ;

1671,70 кДж/кг – количество теплоты, необходимое для разложения 1 кг CaCO_3 ;

$3,2 \cdot 10^{-3}$ и $1,5 \cdot 10^{-3}$ – массы образцов из Fe_3O_4 и CaCO_3 соответственно, кг.

Найденное из опыта значение теплоты окисления Fe_3O_4 сравнивали с расчетным на основе термодинамических данных в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции [16]:



Термодинамические данные пересчитывали на температуру опыта по формулам:

$$\Delta H_{298}^o = 3\Delta H_{298}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2\Delta H_{298}^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (1.5)$$

и

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (1.6)$$

где $\Delta H_{298}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ и $\Delta H_{298}^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ – теплота образования оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 из кислорода и железа при температуре 298 К;

$$\Delta H^0 = \Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT; C_p = a + bT + \frac{c}{T^2};$$

где ΔH^0 – изменение энтальпии при постоянном стандартном давлении 101,324 кПа, кДж/кг;

ΔH_{298} – изменение энтальпии при температуре 298 К, кДж/кг;

C_p – теплоемкость вещества при постоянном давлении, кДж/(кг К);

a, b, c – коэффициенты, определяемые расчетным путем при обработке экспериментальных данных.

Расчетами определено, что при окислении 1 кг магнетита выделяется 533,4 кДж/кг теплоты, что несколько больше опытного значения, полученного путем измерения – 491 кДж/кг. Расхождение экспе-

риментальных и расчетных данных (около 8 %) следует отнести за счет ошибок измерений, а также ошибок в значениях табличных данных, представленных в справочной литературе и принятых авторами для расчета теплоты окисления магнетита.

Полученные в работе результаты представляют определенный интерес: зная температурные интервалы окисления магнетита, при установлении режима обжига можно учитывать источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа, тем самым, достигая оптимизации теплового режима обжига и снижения удельного расхода топлива.

1.2. Изучение процесса окисления в железорудных материалах при низких температурах

Реакция окисления магнетита, как отмечалось ранее, является одной из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термообработку магнетитовых окатышей [17–25]. Завершение процессов окисления означает получение равномерной структуры окатышей. Большое влияние на свойства окатышей и особенно на их поведение при восстановлении оказывает температурный интервал окисления, т. е. условия окисления магнетита (титаномагнетита) предопределяют образование твердых ферритов [26]. Окисление магнетита (титаномагнетита) сопровождается выделением значительного количества теплоты [11, 27]. Восстановление гематита до магнетита сопровождается увеличением объема железорудных окатышей. Это вызывает определенный интерес к исследованию начальной стадии процесса получения железа, т. е. разбухание и разрушение окатышей затрудняет работу доменных и шахтных печей, в которых используются окатыши [12]. Зная температурные интервалы окисления магнетита, можно рационально распределять источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа. Учитывая, что качканарский концентрат содержит 90,9 % титаномагнетита, который представляет собой твердый раствор титана и магния в магнетите, очень важно знать закономерности его окисления.

Установлено, что процесс окисления магнетитовых материалов протекает последовательно в три стадии, различающиеся температурными интервалами: первая при 200–400, вторая при 400–1000 и третья при 1000–1350 °С [1]. Целью настоящего исследования являлось изучение кинетических параметров и механизма окисления магнетита (титаномагнетита) на первой стадии. Для этого использовали deriva-

тографический (дериватограф ОД-102) и минералогический методы исследований. Опыты проводили на образцах из ольховского магнетитового (образцы 1 и 2) и качканарского титаномагнетитового концентратов (образец 3), характеристика которых приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Характеристика* исследованных образцов в исходном состоянии

Образец	Химический состав, %								<i>d</i> , мкм	<i>S</i> ·10 ⁻³ , м ² /кг
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅		
Ольховский магнетитовый концентрат										
1	70,23	29,25	Сл.	0,72	0,67	0,55	0,28	0,40	50–74	1,14
2	70,23	29,25	Сл.	0,72	0,67	0,55	0,28	0,40	100–200	0,24
Качканарский титаномагнетитовый концентрат										
3	61,30	27,40	1,50	3,60	2,50	2,10	2,80	0,60	50–74	1,20

* Обозначения: *d* – крупность частиц; *S* – удельная поверхность частиц.

Результаты опытов по окислению исследованных материалов при нагреве с постоянной скоростью 0,17 °С/с показали [28], что наблюдаются два максимума в интервале температур 200–400 и 400–1000 °С. Кинетику низкотемпературного окисления образцов изучали при температурах 270, 300, 320 и 350 °С. Анализ кинетических кривых показал, что характер кривых для магнетитового и титаномагнетитового концентратов одинаков. Их ход типичен для топохимических процессов, когда скорость реакции вначале меняется медленно (первые 10–20 с), затем резко возрастает, проходит через максимум и быстро снижается. Изменение скорости наблюдали в течение 120–130 с, что соответствовало 40–60 % степени завершенности первой стадии. При времени, большем 300 с, скорость медленно снижалась и приближалась к нулю.

Для описания начальных участков кинетических зависимостей до максимума скорости использовали уравнение вида [29]

$$v = d\alpha / d\tau = k_1 \alpha^{2/3}, \quad (1.7)$$

где *v* – скорость окисления, с⁻¹;

α – степень окисления, доли ед.;

*k*₁ – константа скорости, с⁻¹.

Результаты расчета показывают (рис. 1.3), что начальные прямолинейные участки кинетических кривых окисления материалов соответствуют уравнению (1.7). Отклонение от линейной зависимости

наблюдается вблизи максимума скорости окисления и связано с частичным перекрытием растущих ядер новой фазы, в результате которого изменяется соотношение между поверхностью раздела твердых фаз и объемом продукта реакции.

Максимум скорости реакции соответствует касанию растущих ядер и образованию сплошной пленки продукта реакции. По данным работы [10] наименьшая толщина оксидной пленки, обеспечивающая переход реакции изотермического окисления в диффузионный режим, находится в пределах $2 \cdot 10^{-9}$ м.

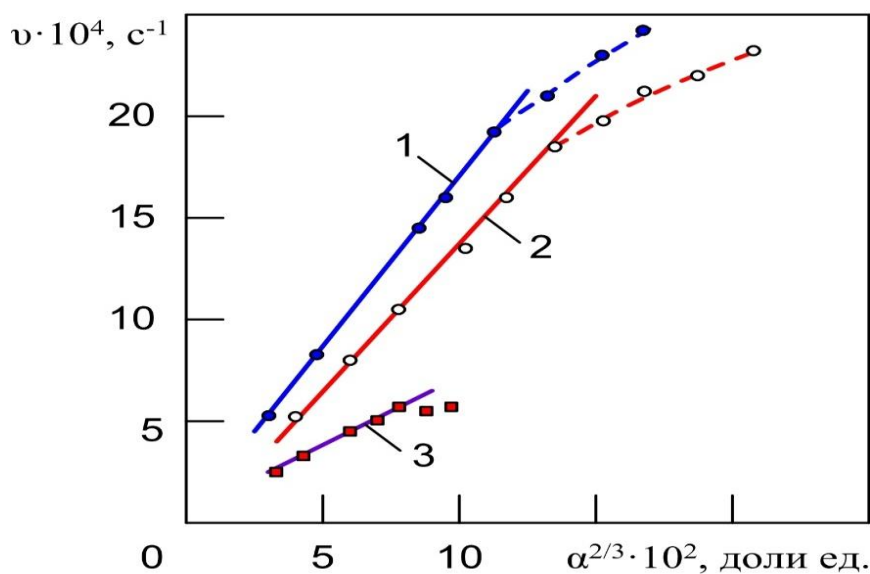


Рис. 1.3. Кинетические кривые окисления ольховского магнетитового (1, 2) и качканарского титаномagnetитового концентратов (3) при температуре 350 °С

Специально проведенные расчеты показали, что образование оксидной пленки такой толщины на всей поверхности зерен магнетита крупностью 50–74 мкм соответствует степени окисления 25 %. В то же время максимум скорости, наблюдаемый при степенях окисления $\alpha = 0,5\text{--}5,0$ %, указывает на локализацию зоны окисления в отдельных участках поверхности зерен. Это подтверждается и результатами минералогических исследований [24, 30]. На микрофотографиях были обнаружены пластинчатые образования гематита, примыкающие к продуктам распада твердого раствора, содержащимися в исходном титаномagnetитите, и трещиноватым участкам в магнетите. Это вызвано тем, что указанные места доступны для проникновения кислорода и имеют наиболее дефектную решетку, которая легко перестраивается при окислении в решетку гематита.

Учитывая наличие максимума скорости при протекании топочимических реакций и принятые допущения при выводе уравнения (1.7), можно вычислить значение удельной скорости окисления $\nu_{\text{уд}}$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, по следующей формуле [29]:

$$\nu_{\text{уд}} = 0,207 \left(\frac{\rho_{\text{эф}}}{M} \right)^{2/3} \frac{\nu_{\text{max}}}{\alpha_{\text{max}}^{2/3}} d_3, \quad (1.8)$$

где $\rho_{\text{эф}}$ – эффективная плотность гематита, $\text{кг}/\text{м}^3$;

M – молярная масса, кг ;

ν_{max} – максимальная скорость реакции, с^{-1} ;

α_{max} – степень окисления в точке максимума скорости, доли ед;

d_3 – средний размер зерен магнетита, м .

Значения удельных скоростей окисления образцов при разных температурах приведены в табл. 1.2. Видно, что при повышении температуры изотермической выдержки от 270 до 530 °С удельные скорости окисления магнетита крупностью 50–74 и 100–200 мкм возрастают соответственно от $1,85 \cdot 10^{-8}$ до $2,65 \cdot 10^{-8}$ и от $0,84 \cdot 10^{-8}$ до $2,7 \cdot 10^{-8}$ соответственно, $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. При температурах 270–320 °С удельные скорости окисления магнетита крупностью 50–74 мкм выше в 1,5–2,0 раза по сравнению с крупностью 100–200 мкм. Однако в интервале 330–350 °С они соизмеримы.

Более высокие значения $\nu_{\text{уд}}$ для фракции зерен магнетита 50–74 мкм можно объяснить возрастанием количества дефектных мест при измельчении. При повышении температуры до 330–350 °С происходит частичная релаксация несовершенств структуры, с чем может быть связано совпадение удельных скоростей окисления магнетита разной крупности. В случае титаномагнетита при повышении температуры от 270 до 350 °С наблюдается рост удельной скорости окисления от $0,44 \cdot 10^{-8}$ до $1,27 \cdot 10^{-8}$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. Полученные значения удельных скоростей в 2–4 раза меньше, чем у магнетита той же крупности (50–74 мкм).

По температурной зависимости удельных скоростей в координатах $\lg(\nu_{\text{max}} / \alpha_{\text{max}}^{2/3}) - 1/t$ были рассчитаны значения кажущейся энергии активации ($E_{\text{каж}}$) и предэкспоненциального множителя z . Для магнетита крупностью 50–74 и 100–200 мкм значения $E_{\text{каж}}$ составляют 14 и 36 соответственно, а для титаномагнетита – 40 кДж/моль (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Кинетические параметры первой стадии процесса окисления
исследованных образцов при разных температурах**

Параметр процесса	Значения параметров для образцов 1–3 при t , °C												
	1				2					3			
	280	300	330	350	270	300	320	340	350	270	300	320	350
$v_{\max} \cdot 10^4$, с^{-1}	10,3	14,2	20,	24,1	2,5	5,7	10,4	17,9	24,2	0,6	1,5	3,2	5,8
α_{\max} , %	4,0	5,3	7,5	8,4	1,6	2,8	3,20	6,5	7,8	0,5	0,9	1,8	3,0
$v_{\text{уд}} \cdot 10^8$, $\text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-2}$	1,85	2,12	2,38	2,65	0,84	1,32	1,63	2,33	2,70	0,44	0,76	0,98	1,27
$E_{\text{каж}}$, кДЖ/МОЛЬ	14±1				36±2					40±2			
z , $\text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-7}$				$3,4 \cdot 10^{-5}$					$5,0 \cdot 10^{-5}$			

Согласно допущениям, при выводе уравнения (1.7) для получения зависимостей $\lg v - \alpha$ при разных температурах в случае $\alpha > \alpha_{\max}$ поверхность реагирования одинакова при одной и той же степени превращения. Поэтому по температурной зависимости скорости окисления при заданной степени превращения определили значение кажущейся энергии активации процесса. Результаты расчетов $E_{\text{каж}}$ при разных степенях превращения приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

**Влияние изменения степени превращения α на первой стадии процесса
окисления исследованных образцов на расчетные значения
кажущейся энергии активации**

Образец 1		Образец 2		Образец 3	
α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль
4	14	3	37	1	95
6	36	4	103	2	135
8	54	6	105	3	143
10	55	8	158	4	173
12	56	—	—	—	—

Можно отметить, что при степенях окисления, соответствующих области максимума скорости, полученные значения кажущейся энергии активации совпадают с расчетными значениями, определенными по температурным зависимостям удельных скоростей реакции (см. табл. 1.2). Рост $E_{\text{каж}}$ с увеличением α связан с возрастающей долей диффузионного торможения слоя продукта реакции.

С целью выявления лимитирующей стадии процесса окисления магнетита и титаномагнетита было изучено влияние парциального давления кислорода в газовой фазе на кинетику окисления. Исследования проводили на образцах титаномагнетита и магнетита крупностью 50–74 мкм в газовой фазе с содержанием кислорода 2,5; 5,0; 21,0 и 100,0 %. В случае титаномагнетита использовали изотермический нагрев при температуре 320 °С. Расчет удельной скорости окисления (1.8) и ее зависимости от парциального давления кислорода P_{O_2} показали, что порядок реакции по кислороду близок к нулю ($n = 0,1$).

После образования слоя продуктов реакции (при $v > v_{\max}$) при заданной степени превращения поверхность реагирования одинакова и скорость окисления пропорциональна удельной скорости. В этом случае для фиксированных значений α рассчитали порядок реакции по кислороду (n) по зависимости $\lg v - \lg P_{O_2}$. Расчет изменения порядка реакции по кислороду (n) в зависимости от степени окисления (α) по ходу изотермического окисления титаномагнетита при температуре 320 °С дал следующие результаты:

$\alpha, \%$	2	3	4	5
n	0,16	0,27	0,50	0,60

Для определения порядка реакции по кислороду при окислении магнетита и зависимости его от температуры провели неизотермические опыты в газовых средах с различным содержанием кислорода при двух скоростях нагрева: 0,17 и 0,34 °С/с. Установлено, что при изменении содержания кислорода в газовой фазе от 2,5 до 100 % наблюдается увеличение максимума скорости на первой стадии окисления от $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $10,0 \cdot 10^{-4}$ и от $5,3 \cdot 10^{-4}$ до $16,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при скоростях нагрева соответственно 0,17 и 0,34 °С/с.

С использованием графического метода по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости скорости окисления от парциального давления кислорода в газовой фазе в координатах $\lg v - \lg P_{O_2}$, рассчитали порядок реакции по кислороду (n) при выбранных температурах (t) и степени окисления (α). Результаты расчета представлены в табл. 1.4.

Таким образом, изучение процесса окисления качканарского титаномагнетитового и ольховского магнетитового концентратов в газовой среде разного состава показало следующее:

– при изотермическом окислении титаномагнетита ($t = 320 \text{ °С}$) до образования поверхностной гематитовой пленки порядок реакции

по кислороду близок к нулю ($n = 0,1$). При дальнейшем окислении порядок реакции изменяется от 0,1 до 0,6 ($\alpha = 5 \%$);

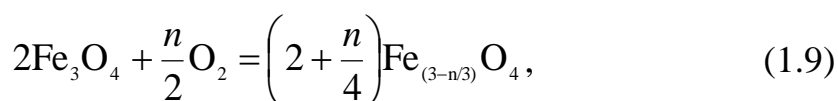
– порядок реакции по кислороду, определенный по неизотермическим кривым окисления магнетита при двух скоростях нагрева, изменяется от 0,12 до 0,50 при повышении температуры окисления от 250 до 360 °С.

Таблица 1.4

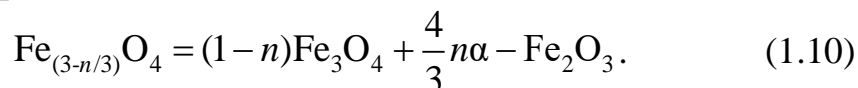
**Изменение порядка реакции по кислороду (n)
при окислении магнетита на первой и второй стадиях процесса
в зависимости от температуры и степени превращения**

Параметр	Значение параметров							
	на первой стадии				на второй стадии			
$t, ^\circ\text{C}$	250	300	330	360	550	640	800	850
$\alpha, \%$	4	5	6	6	30	40	50	60
n	0,1	0,3	0,5	0,5	0,7	0,8	0,9	0,9

Такое изменение величины n связано с тем, что на первой стадии окисления имеет место растворение кислорода в магнетите и образование оксида нестехиометрического состава:



а на второй – его распад:



При температурах 250–270 °С процесс лимитируется замедленным распадом нестехиометрического магнетита (1.10), а в интервале 330–360 °С – образованием нестехиометрического магнетита по реакции (1.9).

Проведенный анализ кинетических закономерностей окисления магнетита относится к начальному этапу процесса. Между тем с увеличением толщины слоя продукта реакции возрастает вероятность диффузионного торможения. Следовательно, необходимо оценить его влияние на наблюдаемую кинетику процесса после максимума скорости изотермического окисления.

Увеличение кажущейся энергии активации с ростом степени превращения при окислении магнетита (см. табл. 1.3) указывает на смешанный режим процесса с переменной долей кинетических и диффузионных затруднений. Полученные данные по изотермиче-

скому окислению качканарского титаномагнетита (см. табл. 1.2 и приведенные выше данные по n) также указывают на кинетический режим процесса в начальной стадии.

Для определения влияния включений титана в магнетите на кинетику фазового перехода магнетит – гематит провели сопоставление полученных количественных характеристик окисления ольховского магнетитового и качканарского титаномагнетитового концентратов одной крупности 50–74 мкм (образцы 1 и 3). В температурном интервале 270–350 °С удельные скорости окисления титаномагнетита в 2–4 раза ниже, чем у магнетита (см. табл. 1.2). Следовательно, небольшие изоморфные включения титана в магнетите уменьшают реакционную способность последнего при окислении. Близкий к нулю порядок реакции по кислороду для начального изотермического окисления титаномагнетита наблюдается при более высокой температуре (320 °С), чем у магнетита (250 °С, табл. 1.4). Окисление титаномагнетита также протекает через образование (1.9) и распад (1.10) нестехиометрического оксида. Однако частичная замена в решетке магнетита ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} увеличивает количество вакансий [2] и тем самым ускоряет реакцию (1.9). Поэтому наличие включений титана способствует некоторой стабилизации полученного нестехиометрического оксида и распад его происходит при более высокой температуре.

При росте толщины поверхностной оксидной пленки на зернах титаномагнетита наблюдается увеличение кажущейся энергии активации процесса окисления от 95 до 173 кДж/моль (см. табл. 1.3) и порядка реакции по кислороду от 0,1 до 0,6. При этом процесс окисления титаномагнетита протекает в смешанном режиме с разной долей кинетических и диффузионных затруднений.

Однако технологические процессы производства окускованных железорудных материалов, в которых имеет место окисление магнетита, протекают в неизотермических условиях. Поэтому представляет интерес проследить изменение кинетических параметров процесса окисления в ходе непрерывного нагрева магнетитовых образцов.

Для изучения кинетических закономерностей и характера процесса окисления ольховского магнетитового (образец 1) и качканарского титаномагнетитового концентратов (образец 3) в неизотермических условиях использовали экспериментальные данные при разных скоростях нагрева b .

Для магнетита приняли $b = 0,17; 0,23$ и $0,47$, а в случае титаномагнетита – $0,10; 0,17$ и $0,34$ °С/с. Полученные зависимости изменения скорости и степени окисления исследованных материалов от температуры показаны на рис. 1.4.

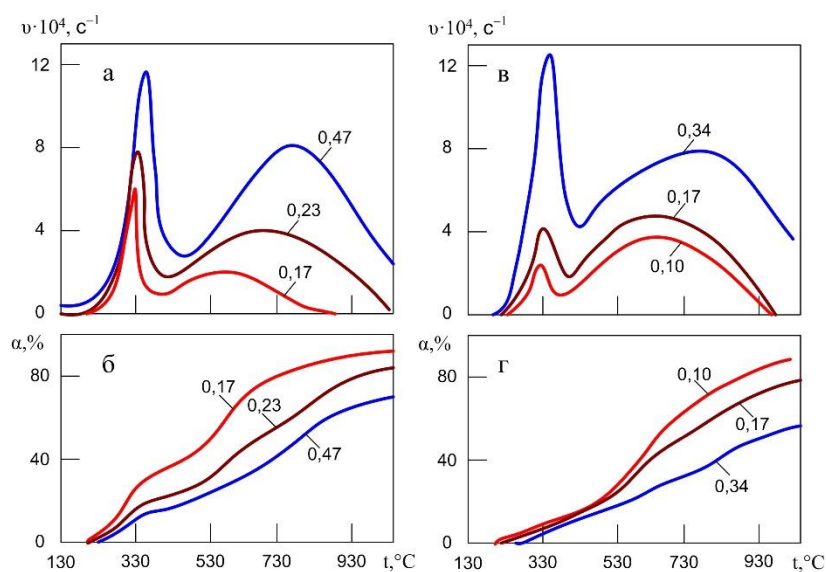


Рис. 1.4. Зависимости скорости (v) и степени окисления (α) образцов 1 (а, б) и 3 (в, г) при непрерывном нагреве с разными скоростями (цифры у кривых, $^{\circ}\text{C}/\text{с}$).

С увеличением темпа нагрева максимумы скоростей v_{\max} смещаются для первой стадии окисления ($200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$) магнетита и титаномагнетита в область более высоких температур, а их абсолютные значения увеличиваются (рис. 1.4, а, б). При этом одна и та же степень окисления при увеличении скорости нагрева достигается при более высоких температурах (рис. 1.4, в, г). Предполагая, что механизм процесса окисления в интервале скоростей нагрева $0,1\text{--}0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ не меняется, по зависимости в координатах $\lg v - 1/t$ рассчитали кажущиеся энергии активации процесса при фиксированных значениях степени окисления ($\alpha = \text{const}$). Результаты расчета приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Изменение параметров α и $E_{\text{каж}}$ окисления магнетита и титаномагнетита в температурной области первой стадии при непрерывном нагреве

Область температур	Образец 1		Образец 2	
	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль
До v_{\max}	5	41	3	153
	10	55	5	143
После v_{\max}	—	—	7	140
	—	—	9	130

Из данных таблицы следует, что на первой стадии неизотермического окисления магнетита и титаномагнетита изменение кажущейся энергии активации процесса в зависимости от степени окисления незначительное. Значения $E_{\text{каж}}$ соизмеримы с полученными ранее экспериментальными величинами кажущейся энергии активации изотермического окисления магнетита и титаномагнетита после образования поверхностного слоя продукта реакции (см. табл. 1.3).

Процесс изотермического окисления протекал в смешанном режиме. Поэтому можно считать, что и при неизотермическом нагреве исследуемых образцов со скоростями 0,1–0,5 °C/с окисление магнетита и титаномагнетита в температурном интервале 200–400 °C также протекает в смешанном режиме с переменной долей кинетических и диффузионных затруднений. При увеличении слоя продукта реакции диффузия кислорода по внутричастичным микропорам все в большей мере лимитирует процесс окисления и в конечном итоге наблюдается диффузионный режим процесса [9].

Полученные в работе результаты представляют определенный интерес и могут быть использованы при оптимизации режимов низкотемпературного окисления железорудных материалов на обжиговой конвейерной машине.

1.3. Исследование процесса окисления в железорудных материалах при умеренных и высоких температурах

Реакция окисления магнита (титаномагнетита) подробно рассмотрена в работах [1, 2, 4, 6, 7, 17, 18, 19, 31]. Целью данных исследований являлось изучение процесса окисления в железорудных материалах при умеренных и высоких температурах [32].

Анализ литературных данных по окислению магнетитовых материалов [3, 33] показывает, что этот процесс протекает последовательно в три стадии, различающиеся температурными интервалами: первая протекает при низких температурах 200–400 °C, вторая – при умеренных температурах 400–1000 °C и третья – при высоких температурах 1000–1350 °C.

Образцами для испытаний служили брикеты из ольховского магнетитового (образцы 1 и 2) и качканарского титаномагнетитового концентратов (образец 3), а также неофлюсованные и офлюсованные до основности 1,3 окатыши из качканарского титаномагнетитового концентрата (соответственно образцы $3_{\text{ок}}$ и $3_{\text{ок.оф}}$).

Некоторые свойства исходных материалов приведены в табл. 1.6. Опыты проводили на дериватографе ОД–102.

Таблица 1.6

Характеристика исследованных образцов в исходном состоянии

Образец	Химический состав, %								<i>d</i> , мкм	<i>S</i> ·10 ^{−3} , м ² /кг
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅		
Ольховский магнетитовый концентрат										
1	70,23	29,25	Сл.	0,72	0,67	0,55	0,28	0,40	50–74	1,14
2	70,23	29,25	Сл.	0,72	0,67	0,55	0,28	0,40	100–200	0,24
Качканарский титаномагнетитовый концентрат										
3	61,30	27,40	1,50	3,60	2,50	2,10	2,80	0,60	50–74	1,20

* Обозначения: d – крупность частиц; S – удельная поверхность частиц.

Для брикетированных материалов (образцы 1–3) были получены временные зависимости изменения скорости (v) и степени окисления (α) при разных температурах (рис. 1.5). Для выяснения лимитирующего процесса второй стадии окисления экспериментальные кривые обрабатывали с помощью кинетических уравнений, представленных в работе [34]. Проверка применимости уравнений показала, что кривые окисления исследуемых материалов обеих крупностей, приведенных в табл.1.6, сравнительно хорошо описываются уравнением

$$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau, \quad (1.11)$$

где k – константа скорости, с⁻¹, характеризующая диффузию реагента через слой продукта, имеющего форму шара. Для титаномагнетита кинетические зависимости описываются другим уравнением:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k\tau. \quad (1.12)$$

Лимитирующим звеном при этом является диффузия реагента на участках шаровой поверхности, величина которых значительно меньше общей поверхности шара. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от расчетных значений для обоих материалов не превышали 2 %. При использовании других уравнений, представленных в работе [34], отклонения опытных данных составили 15–30 %.

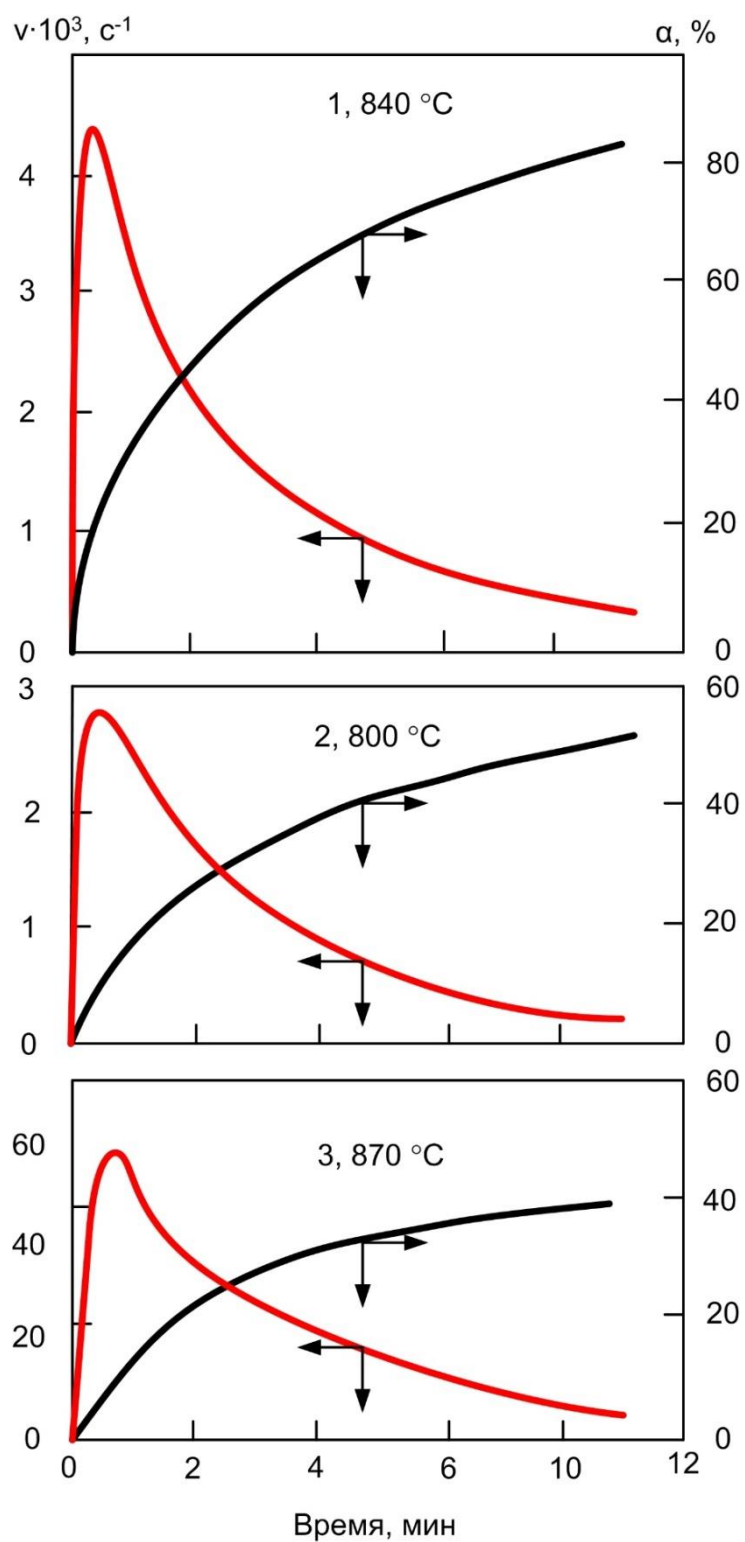


Рис. 1.5. Зависимости скорости (v) и степени (α) изотермического окисления образцов из ольховского магнетитового (1, 2) и качканарского титаномагнетитового концентратов (3) от времени выдержки при температурах второй стадии процесса

По кинетическим зависимостям изотермического окисления исследуемых материалов, представленных в координатах $\lg v - \alpha$, рассчитали кажущиеся энергии активации $E_{\text{каж}}$ при заданных степенях превращения (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Изменение кажущейся энергии активации изотермического окисления исследуемых материалов по ходу процесса для различных образцов (расчет при постоянной степени превращения)

Образец 1		Образец 2		Образец 3	
α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль
20	23	10	15	9	20
30	33	12	28	15	45
40	47	15	55	20	66
60	57	25	77	30	120

Учитывая диффузионный режим окисления исследуемых материалов, увеличение $E_{\text{каж}}$ по мере развития изотермического окисления можно объяснить изменением вида диффузии кислорода в слое образовавшегося продукта за счет увеличения толщины слоя. Об этом же свидетельствует возрастание величины порядка реакции по кислороду n при окислении фракции 50–74 мкм: 0,72 при 550; 0,80 при 640; 0,85 при 800; 0,90 при 850 °С. Поэтому можно предположить, что на начальной стадии диффузионного изотермического окисления одним из возможных путей доставки кислорода к реакционной зоне является диффузия по внутричастичным микропорам гематитового слоя.

Другим возможным процессом является диффузия кислорода или железа в твердой фазе. Ориентировочная оценка коэффициента диффузии по данным микроскопических измерений толщины гематитовых пластинок при температуре 600 °С для титаномагнетита дает величину $D \approx 10 \dots 11 - 10 \dots 12 \text{ м}^2/\text{с}$. Это значение коэффициента диффузии на 10–12 порядков выше коэффициентов самодиффузии кислорода и железа в гематите и магнетите. Поэтому реально допустить, что реагенты перемещаются по границам зерен.

В начальный период окисления магнетита спекания зерен практически нет, и поверхность межзеренных контактов стремится к нулю. Измеренная энергия активации соответствует таковой для диффузии газа в порах, т. е. равна 2–4 кДж/моль. По мере возникновения новообразований гематита площадь границ зерен возрастает на несколько порядков. При этом имеет место высокая скорость диффузии реагирующих веществ по границам зерен, а измеряемая кажущаяся энергия активации соответствует диффузии в твердом теле (100–200 кДж/моль).

Полученные в наших экспериментах значения кажущейся энергии активации окисления, равные 15–77 кДж/моль для магнетита и 20–120 кДж/моль для титаномагнетита (табл. 1.7) соответствуют диффузионной области окисления при переходе кнудсеновской диффузии реагирующих частиц в поверхностную по границам зерен.

Следовательно, можно утверждать, что окисление исследуемых образцов в температурном интервале второй стадии (400–1000 °С) протекает в диффузионном режиме. Причем при малой толщине гематитового слоя имеет место диффузия кислорода по внутричастичным микропорам, а в дальнейшем – диффузия реагирующих частиц по образовавшимся при спекании границам зерен [9, 10, 35].

Иные закономерности окисления магнетита и титаномагнетита в исследуемых образцах наблюдаются при неизотермическом нагреве образцов. Кинетические параметры процесса для интервала температур 400–1000 °С, рассчитанные по результатам опытов при разных скоростях нагрева, представлены в табл. 1.8. Из этих данных следует, что при увеличении степени окисления магнетитового концентрата от 30 до 70 % кажущаяся энергия активации снижается от 45 до 17 кДж/моль, а в случае титаномагнетитового концентрата при изменении α от 15 до 55 % $E_{\text{каж}}$ уменьшается от 100 до 14 кДж/моль.

Полученные результаты могут быть связаны с изменением лимитирующего звена процесса неизотермического окисления. При увеличении скорости нагрева изучаемых образцов процесс окисления в большей степени переносится в область высоких температур и может лимитироваться диффузией кислорода по межчастичным порам образца.

Таблица 1.8

Значения кажущейся энергии активации окисления магнетитового и титаномагнетитового концентратов при неизотермическом нагреве образцов в интервале температур второй стадии процесса при различной степени окисления

Магнетитовый концентрат		Титаномагнетитовый концентрат	
α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль
30	45	15	100
40	32	30	38
50	31	50	21
70	17	55	14

Данное предположение проверено путем изучения неизотермического окисления окатышей из качканарского титаномагнетитового концентрата (образец $Z_{\text{ок}}$) при скоростях нагрева 0,50; 0,83; 1,17 и 1,70°С/с. Опыты проводили в печи Таммана. Степень окисления по

ходу процесса рассчитывали по данным химического анализа исходных, а также нагретых до заданной температуры и закаленных в воде окатышей. Анализ изменения степени окисления окатышей при нагреве на воздухе с разными скоростями показал, что для всех скоростей нагрева наблюдается двухстадийное окисление. Причем независимо от скорости нагрева окончание первой стадии соответствует температурам 430–470 °С и степени окисления окатышей, равной 12–14 %. Однако при 1000 °С степень окисления окатышей различна. Меньшей скорости нагрева соответствует большая степень окисления.

Минералогические исследования структуры окатышей, окисленных при 500 °С, показали, что их окисление происходило на дефектных участках поверхности зерен во всем объеме окатыша. Окатыши, окисленные в интервале температур 500–1000 °С, имели зональное строение: окисленную оболочку, титаномагнетитовое ядро. При этом окисленность титаномагнетитовых зерен в ядре окатышей не менялась. Толщина окисленной оболочки увеличивалась с повышением конечной температуры окисления и уменьшением скорости нагрева окатышей. В окисленной оболочке по мере повышения температуры наблюдалось вначале поверхностное, а затем объемное окисление рудных зерен. Зональный характер окисления окатышей при скоростях нагрева 0,5 °С/с и выше можно объяснить тем, что окисление в большей степени переносится в область высоких температур. При этом скорость химической реакции окисления магнетита высокая и процесс окисления начинает лимитироваться диффузией кислорода по межчастичным порам окатыша.

Таким образом, процесс окисления титаномагнетита на второй стадии (400–1000 °С) протекает в диффузионном режиме. При скоростях нагрева до 0,5 °С/с окисление лимитируется диффузией реагирующих частиц через окисленную оболочку на рудных зернах по всему объему окатыша. При скоростях нагрева 0,5 °С/с и выше наблюдается зональный характер окисления окатышей, связанный с замедленной диффузией кислорода по межчастичным порам.

Эффективное использование окислительного упрочняющего высоко-температурного обжига при производстве железорудных окатышей также связано с изучением процесса окисления магнетита в них при температурах 1000 °С и выше.

Для испытаний были взяты неофлюсованные (образец $Z_{ок}$) и офлюсованные до основности 1,3 (образец $Z_{ок.оф}$) окатыши, химический состав которых приведен в табл. 1.9.

Химический состав сырых качканарских окатышей

Номер образца	Содержание, мас. %								
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₅	ПМПП
З _{ок}	62,08	27,53	1,17	3,78	3,47	2,41	2,46	0,50	1,00
З _{ок.оф}	57,27	23,90	4,86	3,57	2,47	2,41	2,30	0,55	4,22

Окислительный обжиг окатышей проводили в изотермических условиях в температурном интервале 800–1350 °С в потоке воздуха с расходом 0,6 м³/ч. Окатыши размещали в корзинах из жаропрочного материала. По истечении определенного времени (время выдержки изменяли в пределах 3–34 мин) всю партию быстро охлаждали в воде. В продуктах обжига химическим анализом определяли содержание FeO и Fe_{общ}. Структуры окатышей и рудных зерен исследовали оптическим методом.

Зависимости содержания FeO в обожженных окатышах от температуры и продолжительности нагрева в изотермических условиях показаны на рис. 1.6. Повышение температуры нагрева до 1100 °С для неофлюсованных (рис. 1.6, а) и до 1050 °С для офлюсованных (рис. 1.6, б) окатышей способствует их окислению и уменьшает содержание в них монооксида железа. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению количества расплава в окатышах и ускорению процесса жидкофазного спекания в них. Степень изотермического окисления при этом снижается, а содержание FeO в окатышах увеличивается.

Минералогические исследования окатышей показали наличие зональной структуры. Лимитирующей стадией процесса окисления окатышей в этом случае является диффузия кислорода по межчастичным порам к реакционной поверхности рудных зерен. Степень окисления окатышей рассчитывали с учетом данных химического анализа обожженного материала. Зависимость степени окисления окатышей от времени выдержки для температур 800–1350 °С описывается уравнением [34]

$$\frac{1}{2} [1 - (1 - \alpha)^{2/3}] - \frac{1}{3} \alpha = k\tau, \quad (1.13)$$

где $k = 3,5D(C_0 - C_p)/[\rho g_{\text{FeO}}^0 r_0^2(t + 273)]$ – константа скорости, с⁻¹; C_0 и C_p – концентрация кислорода в газовой фазе и равновесная концентрация кислорода, определяемая диссоциацией гематита, доли ед.;

D – кажущийся коэффициент диффузии кислорода, м²/с;

ρ – плотность окатыша, кг/м³;

g_{FeO}^0 – содержание монооксида железа в исходном окатыше, доли ед.;

r_0 – радиус окатыша, м;
 t – температура, °C ;
 τ – время, с.

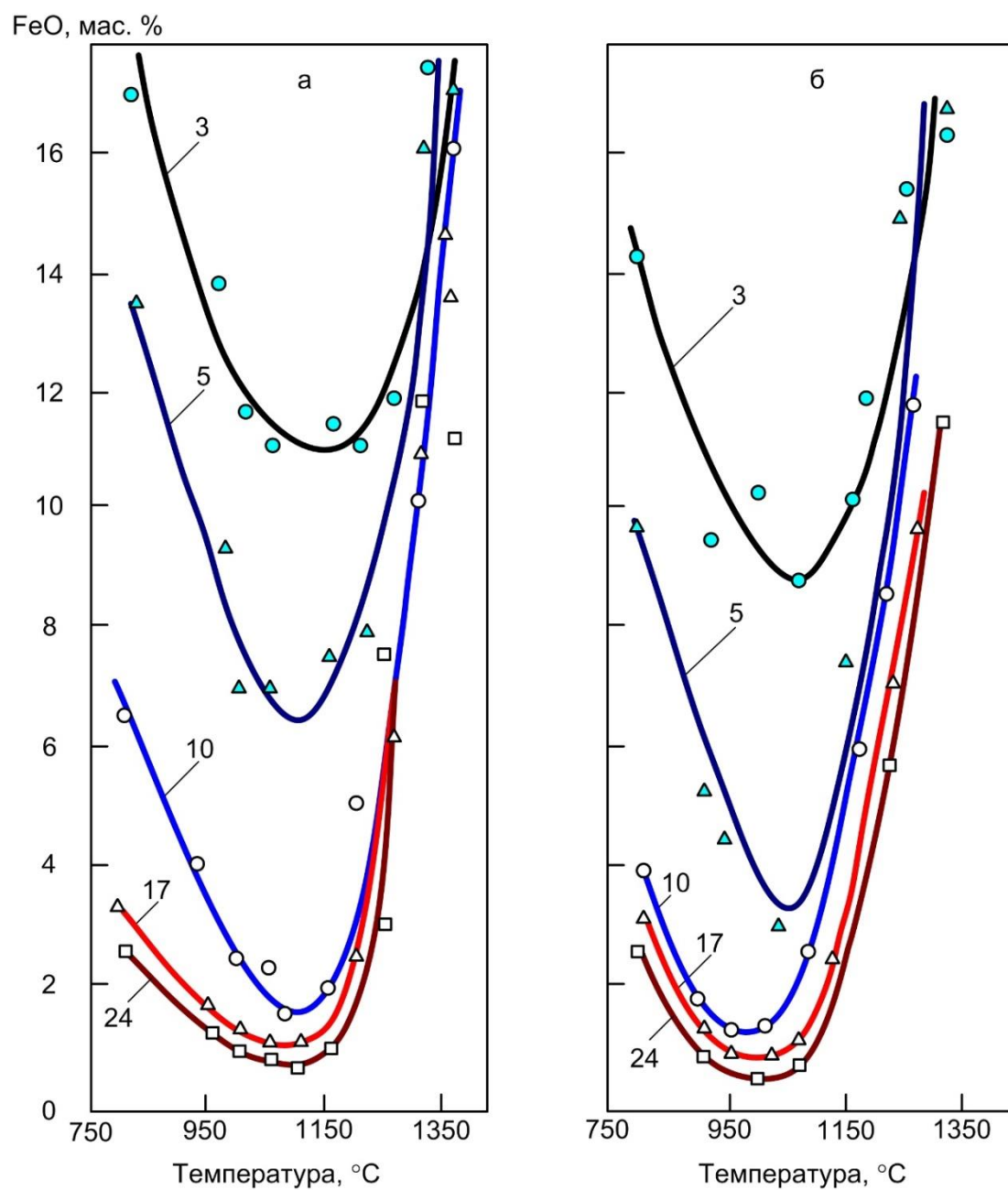


Рис. 1.6. Влияние температуры и продолжительности
 (цифры у кривых, мин) изотермической выдержки при окислительном
 обжиге неофлюсованных (а) и офлюсованных (б)
 качканарских окатышей на содержание в них монооксида железа

Значения константы скорости k , которые определяли по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\alpha - \tau$ использовали для расчетов коэффициента диффузии кислорода по формуле

$$D = \frac{\rho g_{\text{FeO}}^0 r_0^2 (t + 273) k}{3,5(C_0 - C_p)}. \quad (1.14)$$

В расчетах приняты следующие значения параметров:

$\rho = 3,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $g_{\text{FeO}}^0 = 0,270$ (для неофлюсованных окатышей);

$g_{\text{FeO}}^0 = 0,252$ (для офлюсованных окатышей); $C_0 = 0,21$; $C_p \approx 0$; $r_0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Зависимости кажущегося коэффициента диффузии кислорода от температуры для неофлюсованных и офлюсованных окатышей приведены на рис. 1.7. Видно, что при температурах 800 °С и ниже основность окатышей практически не оказывает влияния на значения коэффициента диффузии кислорода. В интервале температур 900–1150 °С значение коэффициента диффузии D для офлюсованных окатышей больше. Это связано с увеличением пористости и некоторой трещиноватостью офлюсованных окатышей вследствие выделения диоксида углерода при разложении известняка.

По данным минералогического анализа обожженных окатышей при температурах 1050–1350 °С наблюдается появление расплава в неоокисленном ядре, что способствует развитию процесса жидкофазного спекания и уменьшению пористости образцов.

Кажущийся коэффициент диффузии D можно рассчитать и по данным неизотермического окисления окатышей. В этом случае для расчетов применимо дифференциальное уравнение

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 3k \left(\frac{1}{1 - (1 - \alpha)^{1/3}} - 1 \right). \quad (1.15)$$

Экспериментальное определение значений D при разных температурах проводили, используя следующую методику. Офлюсованные окатыши нагревали в печи электрического сопротивления с постоянной скоростью 1,7 °С/с до определенной температуры в интервале 800–1250 °С и закаливали в воде для фиксации их химического состава. Используя данные по содержаниям FeO и Fe_{общ} в исходных окатышах и после их окисления в течение времени τ , рассчитывали степень их окисления. Строили график зависимости $\alpha = f(t, \tau)$ и мето-

дом графического дифференцирования определяли значения производных $\frac{d\alpha}{d\tau}$ при разных температурах.

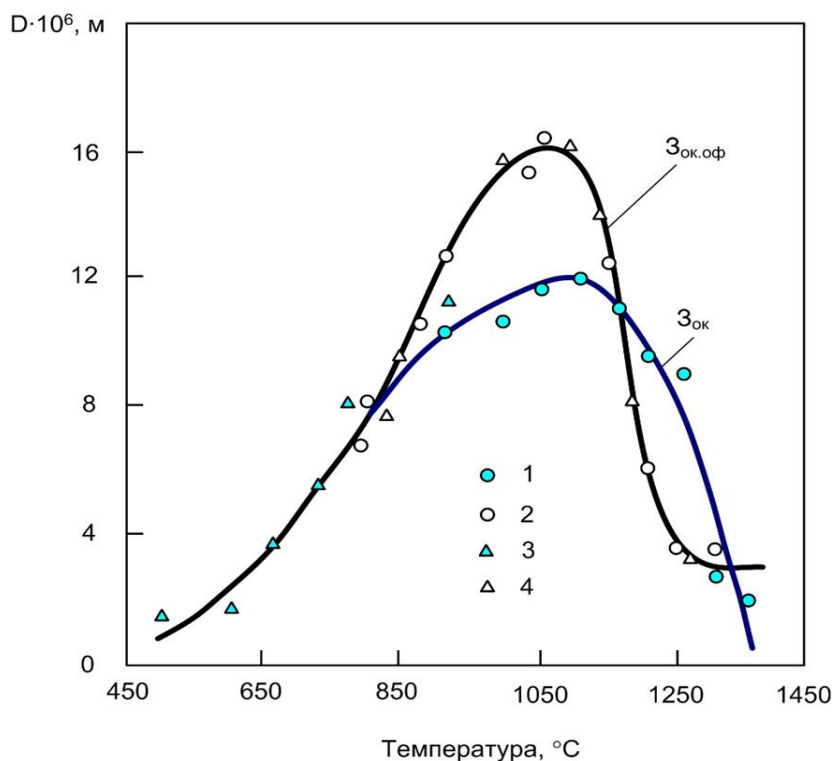


Рис. 1.7. Влияние температуры на кажущийся коэффициент диффузии кислорода для неофлюсованных ($3_{ок}$) и офлюсованных ($3_{ок.оф}$) качканарских окатышей при изотермическом (соответственно 1 и 2) и неизотермическом (соответственно 3 и 4) нагревах

Полученные значения $\frac{d\alpha}{d\tau}$ и α использовали для расчета константы скорости в уравнении (1.15), а в последующем для расчета кажущегося коэффициента диффузии кислорода D при разных температурах. В табл. 1.10 приведены исходные данные и результаты расчета коэффициента D .

Полученные величины кажущегося коэффициента диффузии кислорода в окатышах, обожженных при неизотермическом нагреве, совпадают со значениями, рассчитанными для тех же температур по результатам окисления окатышей в изотермических условиях.

**Результаты расчета кажущегося коэффициента диффузии по данным
неизотермического окисления офлюсованных качканарских окатышей**

$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%/100$	$\frac{d\alpha}{d\tau} 10^3, \text{c}^{-1}$	$k \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	C_p доли ед.	$D \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$
825	0,56	1,30	1,36	0,000	7,50
875	0,60	1,50	1,78	0,000	10,30
925	0,64	1,50	2,05	0,000	12,37
975	0,69	1,50	2,42	0,000	15,10
1000	0,72	1,37	2,42	0,000	15,50
1020	0,74	1,30	2,46	0,000	16,00
1075	0,78	1,10	2,40	0,000	16,25
1125	0,81	0,80	1,97	0,000	13,80
1175	0,83	0,43	1,16	0,002	8,45
1225	0,85	0,20	0,57	0,043	4,34
1275	0,86	0,10	0,30	0,120	2,36

Разработанная методика по определению степени окисления окатышей в зависимости от изменения времени и температуры в неизотермическом режиме позволяет рассчитывать степени окисления окатышей при их обжиге на конвейерных машинах. Полученные в работе результаты позволяют определять степень завершенности окислительных процессов в обжигаемом слое окатышей и могут быть использованы при оптимизации режимных параметров их термообработки на обжиговых установках.

1.4. Результаты исследования процесса окисления железорудных материалов

Реакция окисления магнетита – одна из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термообработку магнетитовых окатышей. Образующийся при обжиге окатышей гематит – весьма активный химический компонент. В результате спекания его зерен повышаются прочностные характеристики окатышей и существенно интенсифицируются твердофазные реакции с участием извести. Завершение процессов окисления означает получение равномерной структуры окатышей. Наличие неокисленного ядра, как правило, сопровождается появлением концентрических трещин между гематитовой периферией и магнетитовым ядром, являющихся часто причиной разрушения окатышей при их транспортировке и восста-

новлении в доменной печи [28, 36]. Большое влияние на свойства окатышей и особенно на их поведение при восстановлении оказывает температурный интервал окисления, т. к. условия окисления магнетита в окатышах определяют образование твердофазных ферритов [37].

Окисление магнетита сопровождается выделением значительного количества теплоты [12]. Зная температурные интервалы окисления магнетита, можно рационально распределять источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа. Поэтому изучение процесса окисления магнетита и влияния на этот процесс ряда факторов представляет значительный интерес.

Знание кинетики окисления железорудных окатышей при высоких температурах желательна также и с точки зрения оценки степени завершенности обжига к тому или иному моменту времени, а также для оптимизации тепловых режимов технологических зон обжиговых машин.

В проведенных опытах первой серии использовали окатыши, полученные из концентрата Соколовско-Сарбайского ГОКа (ССГОКа, табл. 1.11). Окатыши обжигали в трубчатой электропечи сопротивления, оснащенной устройством для подогрева воздуха, подаваемого в количестве 55 л/мин. Скорость потока, равная 0,20–0,25 м/с, была достаточна для того, чтобы можно было пренебречь внешним диффузионным сопротивлением [38–39]. Условия обжига окатышей были следующие. Сначала окатыши подвергали сушке при температуре теплоносителя 300 °С в течение 1 мин, затем подогреву в течение 5 мин при 800 °С. Скорость нагрева составляла 180–200 °С /мин и соответствовала реальным скоростям нагрева окатышей на машинах конвейерного типа. После этого проводили обжиг окатышей при 900–1350 °С и выдерживали при этих температурах 5, 10, 15 мин.

Таблица 1.11

Характеристика исследованных образцов окатышей и концентрата

Материал	Содержание, %					Влажность, %
	Fe	S	FeO	SiO ₂	CaO	
Концентрат	66,2	0,46	28,3	4,3	1,24	10,0
Окатыши основностью						
0,8	62,4	0,46	26,0	4,5	3,60	9,3
1,2	60,8	0,45	25,6	4,5	5,40	9,1
1,4	60,0	0,45	24,7	4,5	6,30	8,8

Вторая серия опытов была проведена в печи Таммана. Исследуемые окатыши помещали в кварцевую трубку диаметром 40 мм, через которую продували воздух в количестве 40 л/мин.

Условия обжига были следующие:

- температура обжига: 400, 600, 800, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300 и 1350 °С;
- продолжительность обжига: 2, 5, 10, 15, 20 и 30 мин;
- начальная температура печи составляла 300 °С или была равна температуре обжига;
- режим охлаждения: до 1000 °С в печи, затем на воздухе; воздухом; водой.

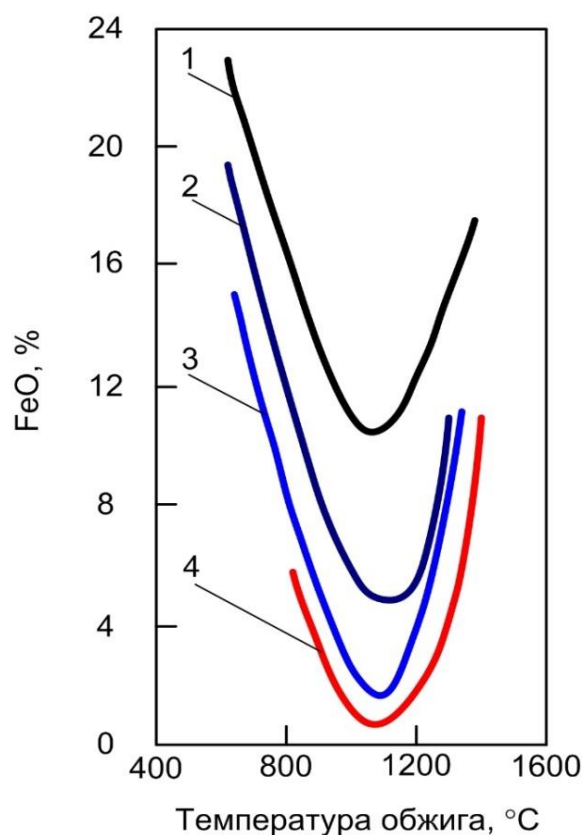


Рис. 1.8. Содержание монооксида железа в окатышах в зависимости от температуры при продолжительности обжига, мин: 1–5; 2–10; 3–15; 4–20

Обожженные окатыши подвергали минералогическому, химическому и фазово-химическому анализам. С помощью химического анализа на монооксид железа установлено, что процесс окисления имеет экстремальный характер (рис. 1.8). Начиная с температуры 600 °С содержание FeO в окатышах резко снижается, достигая минимального значения при 1050–1100 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению количества расплава в окатышах и к ускорению процесса жидкофазного спекания в них. Степень изотермического окисления при этом снижается, а содержание FeO в окатышах воз-

растает. С увеличением продолжительности обжига содержание FeO в окатышах уменьшается при всех температурах обжига, при 1300–1350 °С оно одинаковое при любой длительности обжига.

Результаты влияния режима нагрева и охлаждения окатышей на содержание в них монооксида железа приведены в табл. 1.12. Видно, что с повышением температуры обжига увеличение содержания FeO в окатышах наблюдается при любых режимах нагрева и охлаждения. С уменьшением скорости нагрева и охлаждения окатышей доля FeO в них снижается.

С целью выяснения характера окисления окатышей, обожженных при указанных температурах и выдержках, были изготовлены полированные шлифы диаметральных разрезов, рассмотрение которых под микроскопом позволило выявить различные формы замещения магнетита гематитом, отражающие степень окисления магнетита.

Таблица 1.12

Изменение содержания монооксида железа в окатышах в зависимости от изменения температуры (продолжительность обжига 10 мин), %

Температура обжига, °С	Содержание FeO в окатышах при разных режимах нагрева и охлаждения, %			
	начальная температура печи 300 °С, охлаждение водой	начальная температура печи равна температуре обжига		
		охлаждение водой	охлаждение потоком воздуха	охлаждение в печи до 1000 °С, а затем на воздухе
1100	Сл.	4,61	Н.О.	4,35
1200	Н.О.	8,65	Н.О.	6,80
1250	Н.О.	14,77	13,40	14,00
1300	Н.О.	19,00	12,38	8,23
1350	17,5	18,50	17,00	13,00

Формы выделения вторичного гематита зависят от температуры и продолжительности обжига. Низкотемпературная форма гематита в виде едва заметных игольчатых выделений по краям магнетитовых зерен наблюдается в наружной зоне окатыша при температурах 400, 600, 800 и 1000 °С и выдержке соответственно 20, 10, 5 и 2 мин. В центральной зоне такая форма окисления магнетита отмечается при более длительном обжиге.

Полное окисление магнетита в поверхностной зоне окатыша достигается при температурах 800, 1000 и 1100 °С с уменьшением выдержки от 20 до 2 мин. В центральной зоне зерна магнетита полностью окисляются при 1000 (выдержка 15 мин) и 1100 (выдержка 10 мин) °С. С повышением температуры до 1200 °С (выдержка 5 мин) начинается перекристаллизация вторичного гематита и его зерна приобретают мелкокристаллическую изометрическую форму.

При 1250 °С (выдержка 5 мин) гематит растворяется в образующемся расплаве. С увеличением выдержки растворение начинается при 1200 °С. При температуре выше 1300 °С происходят диссоциация гематита и замещение его через стадию маггемита магнетитом. Исследованиями установлено, что при высокотемпературном обжиге в окатышах образуется значительное количество маггемита.

В периферийной зоне окатышей, нагретых вместе с печью до 1350 °С и затем закаленных в воде, можно наблюдать реликты расплавленных зерен гематита в поле хорошо окристаллизованных зерен вторичного магнетита. Гематит, образующийся при температуре ниже 1200 °С, диссоциирует с появлением вторичного магнетита. Быстрое охлаждение окатышей, обожженных при высокой температуре, сопровождается образованием маггемита или твердого раствора его с магнетитом.

О наличии маггемита в окатышах свидетельствует химический анализ. Избыточное количество FeO при расчете на гематит, хорошо определяемый под микроскопом, должно быть отнесено на маггемит. Контролем может служить определенное количество монооксида железа в магнитной фракции окатышей и размера элементарной ячейки магнетита. Содержание в твердом растворе оксида Fe₂O₃ снижает размер ячейки.

При 1100 °С окисление окатышей достигает максимального значения, зерна магнетита окисляются полностью по всему окатышу. С повышением температуры в центральной части окатыша гематит не образуется, а при температуре 1250 °С он начинает растворяться в шлаковом расплаве.

При высокотемпературном обжиге происходят диссоциация гематита и образование через стадию маггемита вторичного магнетита с высоким содержанием оксида Fe₂O₃. Последнее обстоятельство и наличие маггемита в окатышах, обожженных при высокой температуре, благоприятно влияют на упрочнение их при восстановлении.

Упрочнение окатышей, полученных из богатых руд или концентратов с низким содержанием пустой породы, в процессе обжига происходит преимущественно за счет рекристаллизации рудных зерен, т. е. их взаимного соединения перемычками и сращивания в ходе

диффузии в твердом или пластичном состоянии. Если сырой концентрат содержит повышенное количество пустой породы, добавок шлакообразующих или связующих веществ, то в упрочненных обжиге окатышах преобладает шлаковая связь. Для образования этой связи достаточно примерно 10 %-го содержания названных веществ. Этот тип связи характерен тем, что рудные зерна располагаются в основной шлаковой массе изолированно.

В нашем случае до 600–1100 °С (при выдержке от 2 до 30 мин) в окатышах сохраняются пористость и обломочная микроструктура. Только удаление диоксида углерода при разложении карбонатов вызывает появление более крупных пор. С повышением температуры мелкие зерна гематита в месте контакта друг с другом оплавляются, образуя перемычки, но связи в окатышах еще нет, микроструктура становится бластообломочной.

Начиная с температуры 1000 (выдержка 20 мин) и 1100 (выдержка 5 мин) °С образуется гематитовая связка – рудный каркас окатыша. Сначала она непрочная, но с увеличением температуры и продолжительности обжига происходит рекристаллизация гематита, что способствует некоторому упрочнению окатыша. Микроструктура становится порфириобластовой, т. к. нерудные исходные силикатные материалы сохраняют форму зерен и образуют порфировые включения в гематитовой связке, при формировании которой мелкие поры объединяются, приобретая извилистые очертания. При температуре выше 1250 °С (выдержка 10 мин) начинается формирование шлаковой связки. С достижением высокой температуры жидкие фазы пропитывают весь окатыш, цементируя магнетитовые зерна, т. е. образуют шлаковую связку. Окатыши, прошедшие через стадию жидких фаз и характеризующиеся кристаллически зернистой равномерной структурой, обладают большой прочностью. Такое строение окатышей получается благодаря высокотемпературному (более 1300 °С) обжигу.

Большой интерес вызывают исследования кинетики окисления железорудных окатышей, проведенные на вертикальной трубчатой печи. На рис. 1.9 приведены кинетические кривые окисления офлюсованных окатышей. Из них видно, что с повышением температуры обжига степень окисления магнетита увеличивается для окатышей основностью 0,8 (которые близки по своим свойствам к неофлюсованным) до температуры 1300 °С, для окатышей основностью 1,2 и 1,4 только до 1200 °С, а при дальнейшем повышении температуры она резко падает. По мере возрастания основности от 0,8 (рис. 1.9, а) до 1,2 (рис. 1.9, б) и 1,4 (рис. 1.9, в) степень окисления начинает уменьшаться. Это особенно заметно для температуры выше 1200 °С. Так, если степень окисления окатышей основностью 0,8 при 1200 °С (кри-

вая 4) и продолжительности выдержки 10 мин составила 100 %, то для окатышей основностью 1,2 она понизилась до 92 %, а для основности 1,4 – до 80 %. Для температуры обжига 1300 °С степень окисления составила соответственно 100, 85 и 75 %. Для окатышей основностью 1,2 и 1,4 окисление магнетита, равное 100 %, наблюдалось при продолжительности обжига более 15 мин в интервале температур 1000–1200 °С. При этом жидкие фазы не получают еще широкого развития.

Более наглядно зависимость степени окисления от температуры и основности видна на рис. 1.10, из которого следует, что при продолжительности термообработки окатышей 7 мин она достигает соответственно 70 (1), 80 (3), 90 (5) % при температуре обжига 1100 °С и 78 (2), 88 (4) и 100 (6) % при температуре обжига 1300 °С. С увеличением основности степень окисления падает.

При разной основности максимальная степень окисления окатышей наблюдается в интервале температур 1100–1200 °С, составляя 100, 90 и 85 % соответственно для основности 0,8, 1,2 и 1,4. При 1350–1400 °С степень окисления приближается к первоначальной (при 900 °С), что обусловлено диссоциацией гематита. Таким образом, наиболее благоприятным режимом температурной обработки окатышей с целью достижения их максимальной степени окисления следует считать обжиг в зоне подогрева с продолжительным пребыванием при 1100–1150 °С.

На рис. 1.11 видно, что с увеличением основности прочность обожженных окатышей заметно падет. Исключение составляют окатыши, обожженные при 1100 и 1200 °С, у которых, начиная с основности 1,2, прочность начинает возрастать. Падение прочности окатышей с увеличением основности при температурах обжига 900 и 1000 °С объясняется тем, что при этих температурах не происходят оплавление силикатных минералов и сцепление мелких зерен гематита в цепочку, рекристаллизация его и образование гематитового каркаса. Рост прочности окатышей, начиная с основности 1,2 при 1100 и 1200 °С, объясняется образованием гематитовой связки – рудного каркаса, прочность которого начинает повышаться с ростом температуры термообработки.

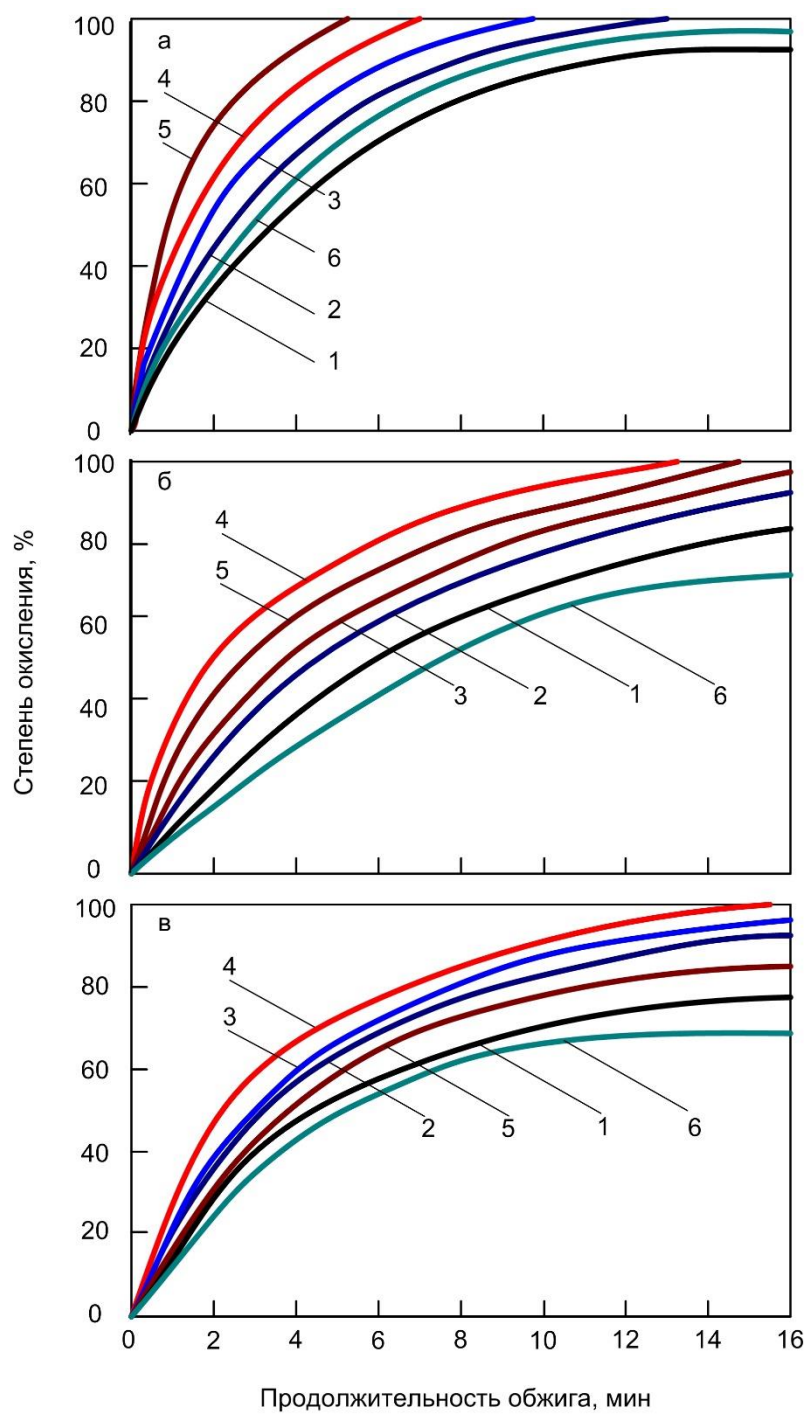


Рис. 1.9. Кинетические кривые окисления железорудных окатышей основностью 0,8 (а), 1,2 (б), 1,4 (в) при температуре обжига, °С:
1 – 900; 2 – 1000; 3 – 1100; 4 – 1200; 5 – 1300; 6 – 1350

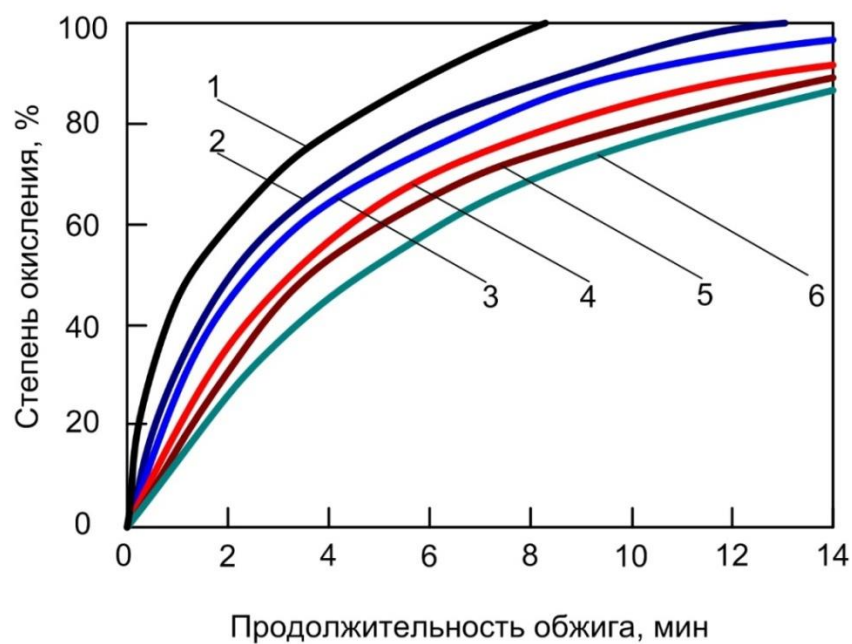


Рис. 1.10. Кинетические кривые окисления железорудных окатышей основностью 0,8 (1, 2), 1,2 (3, 4), 1,4 (5, 6) и зависимости степени окисления от температуры обжига, °С: 2, 4, 6 – 1100; 1, 3, 5 – 1300

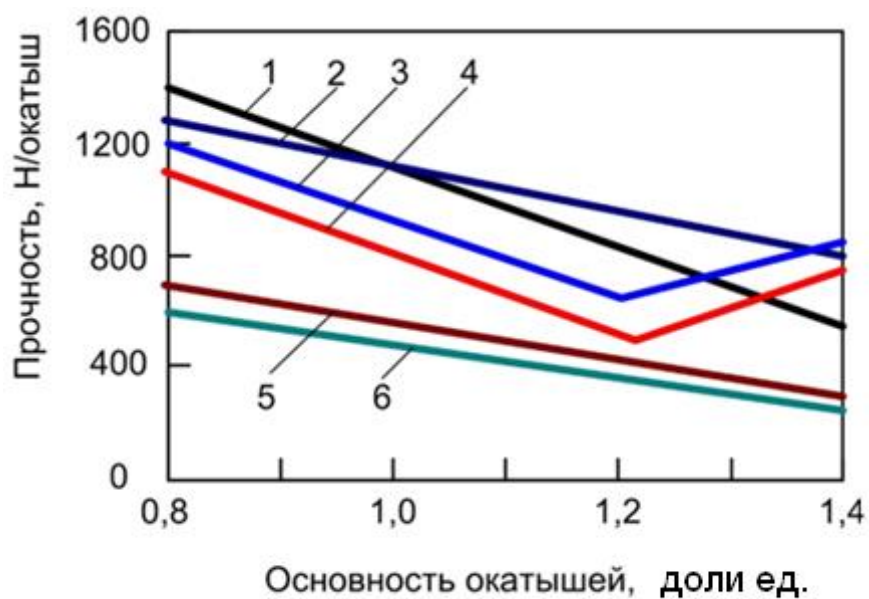


Рис. 1.11. Изменение прочности окатышей различной основности, обожженных при 1350 (1), 1300 (2), 1200 (3), 1100 (4), 1000 (5) и 900 (6) °С и выдержке 5 мин

Приведенная на рис. 1.12 зависимость прочности окатышей от температуры указывает на ее повышение с ростом температуры термообработки до 1250–1300 °С независимо от основности. Выше 1300 °С прочность окатышей основностью 1,2 (2) и 1,4 (3) снижается в связи с тем, в результате удаления кислорода и перестройки кристаллической решетки (в связи с диссоциацией гематита и образованием вторичного магнетита) в наружной оболочке окатыша возрастают микро- и ультрапористость, ослабляющие связь между агрегатами кристаллов.

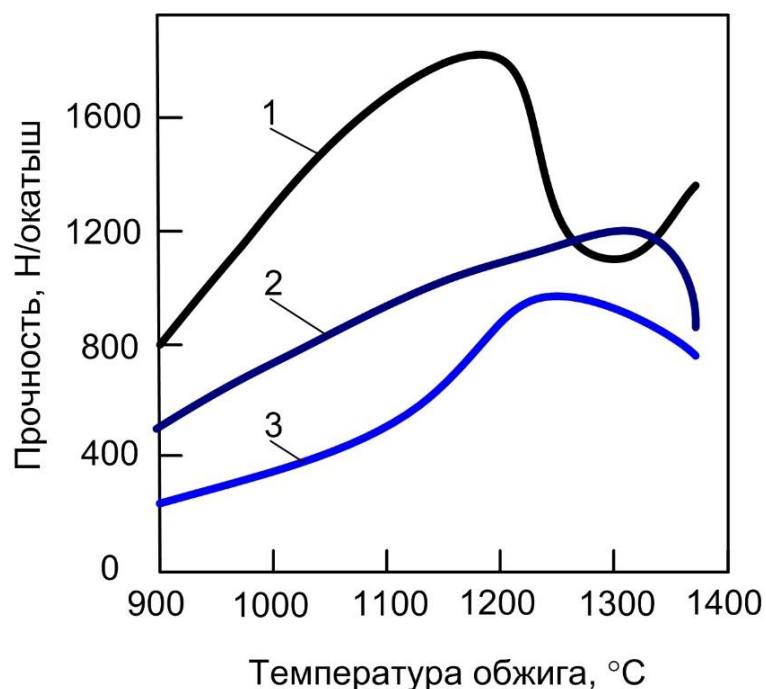


Рис. 1.12. Зависимость прочности окатышей от температуры при продолжительности обжига 10 мин при основности:
1 – 0,8; 2 – 1,2; 3 – 1,4

Полученные результаты использованы при оптимизации режимных параметров термообработки на обжиговых машинах типа ОК-108 (ОК-116) ССГОКа.

1.5. Изучение кинетики окисления окатышей Качканарского ГОКа

Сырьевую базу Качканарского ГОКа составляют руды Гусевогорского месторождения. Основным рудным минералом является титаномагнетит, содержание которого колеблется от 1–2 до 25 %. Вторым рудным минералом является ильменит, представленный вростками в магнетите. Содержание железа в руде колеблется от 14,0 до 33,8 %, оксида титана 0,43–1,88 %. Руды месторождения сравнительно легко обогащаются методом магнитной сепарации с получением концентрата, содержащего 62,5–63,0 % Fe, 2,5–2,8 % TiO_2 , 0,5–0,6 % V_2O_5 , 1,1–1,3 % CaO, 3,3–3,5 % SiO_2 , 2,4–2,6 % Al_2O_3 , 2,2–2,5 % MgO. Концентрат имеет следующий минеральный состав: 90–91 % титаномагнетит; 0,4–0,5 % ильменит; 0,1–0,2 % шпинель; 5,0–5,1 % пироксен; 3,5–3,6 % серпентин. Из концентрата на конвейерной обжиговой машине получают окатыши.

Изучение кинетики окисления магнетита представляет определенный интерес, т. к. реакция окисления магнетита является одной из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термическую обработку магнетитовых окатышей [40]. Образующийся при обжиге окатышей гематит является весьма активным химическим компонентом, при спекании зерен которого повышаются прочностные характеристики окатышей и существенно интенсифицируются твердофазные реакции с участием извести.

Большое влияние на свойства окатышей и особенно на их поведение при восстановлении оказывает температурный интервал окисления, т. к. условия окисления магнетита в окатышах определяют образование твердофазных ферритов [37].

Окисление магнетита, как уже отмечалось, сопровождается выделением значительного количества теплоты [41]. Зная температурные интервалы окисления магнетита, можно рационально распределять источники тепловыделения по технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа. В результате достигаются оптимизация теплового режима обжига и снижение удельного расхода топлива. Данные о кинетике окисления железорудных окатышей во всем диапазоне температур весьма важны и для оценки степени завершенности обжига к тому или иному моменту времени.

Вид используемого кинетического уравнения зависит от механизма окисления магнетитовых окатышей. Анализ ряда работ [10, 42–48] позволяет заключить, что процесс окисления окатышей состоит из трех фронтально распространяющихся и накладывающихся одна на другую стадий: 1 – полное окисление дисперсно-кристаллического

магнетита самых тонких фракций (развивается при температурах 400–600 °С во всем объеме окатыша); 2 – образование гематитовой оболочки вокруг крупных зерен магнетита (начинается при температуре 700 °С); 3 – реакционно-диффузионное окисление крупных зерен магнетита (при температуре обжига выше 800 °С). Многие вопросы кинетики окисления магнетитовых окатышей недостаточно изучены, например, влияние различной степени офлюсования окатышей, скорости их нагрева, температурно-временного фактора, состава газовой атмосферы и др.

Ниже приведены результаты работы по изучению кинетики окисления офлюсованных (основность 1,2) качканарских окатышей из титаномagnetитового концентрата при их нагреве и охлаждении. В качестве связующего при изготовлении окатышей использовали бентонит в количестве 1 %. Химический и гранулометрический составы исходных материалов приведены в табл. 1.13. Окатыши диаметром 11–13 мм получали на барабанном окомкователе. Пористость высушенных окатышей составляла 31,5 %.

Исследуемые окатыши диаметром 13 мм в количестве 15 шт. помещали в корзину из платиновой проволоки и обжигали в печи Таммана (конечная температура нагрева составляла 1350 °С). Температурный режим контролировали с помощью платино-платинородиевой термопары, спай которой устанавливали в центре одного из окатышей, и потенциометра КСП4. Скорость нагрева (охлаждения) изменяли в диапазоне 50–120 °С/мин. Окатыши продували газом (смесь воздуха с гелием), расход которого составлял 10 л/мин.

Таблица 1.13

**Химический и гранулометрический составы
компонентов шихты качканарских окатышей**

Компонент шихты	Содержание, мас. %									Содержание, % фракции, мм		
	Fe _{общ}	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	ПМП	+0,1	0,1– 0,074	–0,074
Концентрат	62,5	27,9	1,1	3,1	2,3	2,5	2,9	0,6	1,0	2,2	11,8	86,0
Известняк	2,2	0,5	54,0	0,8	0,5	0,2	0,02	–	40,5	0,2	8,4	91,4
Бентонит	3,6	1,3	5,2	59,1	2,8	15,3	–	–	5,0	0,6	20,4	79,0
Необожженные окатыши	58,9	25,1	4,5	3,9	–	–	–	–	–	–	–	–

При диаметре реакционной камеры 50 мм скорость фильтрации газа составляла порядка 0,1 м/с. Этого было достаточно, чтобы внешнее диффузионное сопротивление не лимитировало скорость суммарного процесса. Состав газовой среды контролировали с помощью хроматографа ЛХМ – 8МД. Содержание кислорода в газовой смеси изменяли в пределах 2,5–21,0 %.

Степень окисления титаномагнетита α , % по ходу процесса рассчитывали по данным химического анализа исходных, а также нагретых до заданной температуры и охлажденных в воде окатышей по формуле

$$\alpha = \left(1 - \frac{g_{\text{Fe}}^0 g_{\text{FeO}}}{g_{\text{FeO}}^0 g_{\text{Fe}}}\right) 100, \quad (1.16)$$

где g_{Fe}^0 и g_{FeO}^0 – содержание Fe и FeO в исходных окатышах, мас. %; g_{Fe} и g_{FeO} – содержание Fe и FeO в окатышах, нагретых до заданной температуры, мас. %.

Были получены кривые зависимости степени окисления титаномагнетита от температуры обжига и содержания кислорода в газовой атмосфере при разных скоростях нагрева окатышей. С их помощью удалось установить, что при скоростях нагрева окатышей, реально используемых на конвейерных машинах (80 °С/мин), в окислительной атмосфере (15–21 % O_2) при нагреве до температуры обжига имеет место практически полное окисление окатышей до степени порядка 90 %. При этом степень окисления окатышей, нагреваемых с неодинаковой скоростью до одинаковых температур, различна. Меньшей скорости нагрева соответствует большая степень окисления.

Закономерное увеличение степени окисления при заданной температуре с увеличением скорости нагрева связано с большей длительностью пребывания окатышей в диапазоне температур активного окисления и может свидетельствовать о неизменном механизме окисления и постоянных кинетических константах в используемом интервале скоростей.

Относительно влияния содержания кислорода в газовой фазе на процесс окисления необходимо отметить, что уменьшение его содержания в газовой фазе до 2,5–5,0 % снижает степень окисленности. Однако при нагреве до температур обжига степень окисления окатышей сохраняется на довольно высоком уровне, достигая 60–70 %. Падение скорости окисления со снижением окислительного потенциала газовой фазы хорошо согласуется с принятым диффузионным механизмом процесса окисления и объясняется уменьшением скорости переноса кислорода по порам при его меньшей концентрации в ядре газового потока [49].

Для подтверждения этого предположения проведен анализ кинетических констант в зависимости от содержания кислорода и скорости нагрева. Для оценки величины энергии активации процесса окисления титаномагнетита, независимо от его механизма использовали специально разработанную программу. Необходимые для расчета скорости окисления при разных температурах определяли графическим дифференцированием экспериментальных зависимостей $\alpha = f(t, \tau)$. Результаты расчетов сведены в табл. 1.14.

Таблица 1.14

Значения кажущейся энергии активации процесса окисления титаномагнетита в ходе неизотермического нагрева в газовой атмосфере с разным содержанием кислорода

O ₂ , %	α , %	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль
21,0	40	56,52
21,0	60	34,75
21,0	80	48,57
10,0	40	44,80
10,0	60	48,99
10,0	70	43,96
5,0	30	33,08
5,0	40	56,52
5,0	60	49,41
2,5	25	51,50
2,5	40	44,80
2,5	55	49,41

Из табл. 1.14 следует, что величина энергии активации практически не меняется с увеличением степени окисления. Это указывает на неизменность принятого механизма протекания процесса в изучаемом интервале температур (500–1200 °С) и степеней превращения ($\alpha = 25 - 90\%$). Среднее значение энергии активации составляет 46,06 кДж/моль и не зависит от содержания кислорода в газовой фазе. В то же время при изотермическом окислении и малых скоростях нагрева в работе [50] получено уменьшение энергии активации с увеличением степени окисления, связанное с интенсификацией переносов ионов железа и кислорода по мере спекания зерен, покрытых с поверхности слоем образующегося гематита.

Предложенный метод не позволяет определить константу скорости реакции, необходимую для расчета степеней окисления окатышей на отдельных стадиях термообработки. Для получения количественной зависимости степени окисления от времени, температуры и содержания кислорода в газовой фазе необходимо помимо энергии ак-

тивации определить константу скорости. Для этого описывали экспериментальные кривые кинетическими уравнениями, приведенными в табл. 1.15., с помощью специальной программы.

Таблица 1.15

Основные кинетические уравнения твердофазных реакций

№ п/п	Уравнение	Процесс, определяющий скорость реакции
1	$F(\alpha) = \alpha^n$, где $n = 1/4; 1/3; 1/2; 1; 2$	Одномерная диффузия
2	$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Реакция на границе раздела фаз, сферическая симметрия
3	$F(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$, где $n = 1; 3/2; 2; 3; 4$	Образование зародышей
4	$F(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/n}]^2$	Трехмерная диффузия, сферическая симметрия
5	$F(\alpha) = (1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$	Объемная диффузия, регулируемая реакцией на границе фаз

Результаты показали, что наилучшее приближение к экспериментальным кривым получено при использовании уравнения Джандера, записанного для неизотермических условий в виде [34]:

$$[1 - (1 - \alpha_i)^{1/3}]^2 - [1 - (1 - \alpha_{i-1})^{1/3}]^2 = \frac{A}{wr^2} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (1.17)$$

где α – степень окисления;

A – кинетическая константа, мин⁻¹;

w – скорость нагрева, К/мин;

r – радиус шара, м;

E – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

Так как зависимость (1.17) выведена в предположении замедленной диффузии реагента через слой продукта, имеющего форму шара, можно допустить, что лимитирующим звеном процесса окисления является перенос кислорода через окисленную гематитовую оболочку к поверхности магнетитового ядра. Подтверждает сказанное зональная структура частично окисленных окатышей.

Для выбора кинетических параметров A и E были найдены суммы квадратов отклонения экспериментальных значений степеней окисления от рассчитанных по уравнению (1.17) для различных величин энергии активации. Установлено, что наименьшие отклонения имеют место для диапазона энергий активации $E = 25,12 - 50,24$ кДж/моль. В связи с тем, что полученное ранее при анализе кинетических кривых с разными скоростями нагрева значение энергии активации $E = 46,06$ кДж/моль попадает в указанный интервал, его также следует принять как наиболее вероятное для процесса окисления титаномагнетита в неизотермическом режиме нагрева. Предэкспоненциальные множители для этой величины E сведены в табл. 1.16, из которой следует, что константа скорости реакции практически не зависит от темпа нагрева и уменьшается при снижении содержания кислорода в газовой фазе.

Таблица 1.16

**Константы скорости процесса окисления
титаномагнетита в офлюсованных окатышах**

$w, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	Значение $A, \text{мин}^{-1}$ при содержании $\text{O}_2, \%$			
	21	10	5	2,5
50	6,9	4,2	3,3	2,5
80	7,1	4,9	3,5	2,3
120	7,8	4,9	3,7	2,9

Зависимость величины A от объемной доли кислорода (P_{O_2}) в координатах $\lg A - \lg(P_{\text{O}_2})$, приведенная на рис. 1.13, имеет линейный характер:

$$\lg A = \lg K + n \lg(P_{\text{O}_2}). \quad (1.18)$$

По тангенсу угла наклона этой прямой определяли n , а по отрезку, отсекаемому на оси ординат при $\lg P_{\text{O}_2} = 0$ – коэффициент K . Используя эти величины и подставляя в уравнение (1.17) значение A из выражения (1.18), получили

$$[1 - (1 - \alpha_i)^{1/3}]^2 - [1 - (1 - \alpha_{i-1})^{1/3}]^2 = \frac{61,2 P_{\text{O}_2}^{0,456}}{w r^2} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT. \quad (1.19)$$

Таким образом, выполненный кинетический анализ позволил установить, что при скоростях нагрева и содержаниях кислорода в газовой фазе, характерных для конвейерных обжиговых машин ($w = 50 - 120$ $^\circ\text{C}/\text{мин}$, $P_{\text{O}_2} = 2,5 - 21,0$ %) окисление офлюсованных окатышей из титаномагнетитового концентрата протекает в диффузи-

онном режиме с медленной диффузией кислорода по порам окисленной оболочки. Это определяет зональную структуру частично окисленных окатышей в виде гематитовой оболочки и магнетитового ядра.

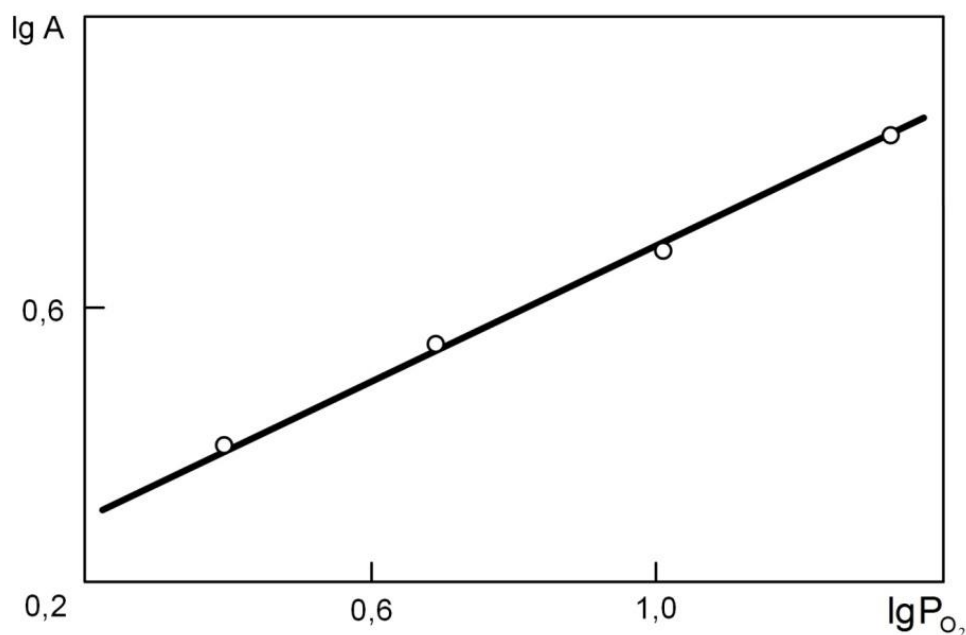


Рис. 1.13. Зависимость $\lg A$ от $\lg P_{O_2}$ для процесса окисления качканарских окатышей при их нагреве

Найденные закономерности характерны для условий нагрева окатышей в диапазоне 500–1200 °С при отсутствии жидких шлаковых включений. Отсутствие жидкофазного спекания обеспечивает постоянство объема пор в ходе протекания процесса окисления. Незменность поровой структуры объясняет независимость энергии активации от степени и температурного интервала окисления.

Высокотемпературная термообработка с участием жидких фаз приводит к интенсивному жидкофазному спеканию с изменением объема и конфигурации пор. Это, в свою очередь, существенно влияет на кинетические константы процесса окисления, зависящие от скорости диффузии кислорода по порам гематитовой оболочки. Следовательно, для описания процесса окисления в ходе охлаждения окатышей после обжига необходимы специальные эксперименты с окатышами, имеющими структуру и состав, соответствующие температуре и времени их высокотемпературной выдержки.

Опыты проводили на печи Таммана со скоростью 100 °С/мин до температур 1350, 1250 и 1180 °С, охватывающих весь диапазон их термической обработки на ленте конвейерной машины ОК–228. Для

того чтобы во время 8-минутной изотермической выдержки сформировать структуру в окатышах, соответствующую разным количествам в них монооксида железа, нагрев и первую часть обжига проводили в нейтральном газе, а вторую – в окислительных условиях. Соотношение длительностей нейтральной и окислительной выдержек (мин) поддерживалось равным 6/2, 4/4, 2/6, 0/8.

Обожженные окатыши охлаждали со скоростями 100 и 50 °С/мин при содержании кислорода в газовой фазе, равном 15 % до разных температур в интервале 1300–500 °С с шагом в 50 °С и закаливали в воде. По данным химического анализа исходных и охлажденных окатышей рассчитывали степень окисления титаномагнетита по формуле (1.16).

На рис. 1.14 приведены кривые зависимости степени окисления титаномагнетита от температуры, полученные в ходе охлаждения окатышей, предварительно обожженных при температурах 1180, 1250 и 1350 °С. Видно, что в случае термообработки на воздухе в течение 8 мин окатыши к концу обжига имели высокие степени окисленности ($\alpha = 90$ %), которые практически не менялись в ходе охлаждения. В окатышах, обожженных при 1350 °С, (рис. 1.14, в) независимо от степени предварительного окисления также наблюдали незначительное изменение окисленности при охлаждении.

Это связано со значительным их спеканием и затруднением доступа кислорода к зернам магнетита. Окатыши, обожженные при 1180 и 1250 °С при отсутствии или малом количестве жидких фаз, интенсивно окисляются в ходе охлаждения. Так, для окатышей, имеющих после обжига при 1180 °С степень окисления $\alpha = 45$ %, наблюдается увеличение степени окисления к концу охлаждения до $\alpha = 85$ %, что соответствует снижению содержания монооксида железа с 12 до 3 %. В меньшей степени, но также интенсивно окисляются окатыши, обожженные до температуры 1250 °С (рис. 1.14, б).

Кроме температуры обжига интенсивность окисления определяется остаточным содержанием монооксида железа, по мере уменьшения которого скорость окисления падает. Темп падения скорости с ростом степени окисления не зависит от степени предварительного окисления в обжиге и определяется только температурой. Это дает возможность описать единым уравнением ход всех кинетических кривых, полученных для определенной температуры обжига.

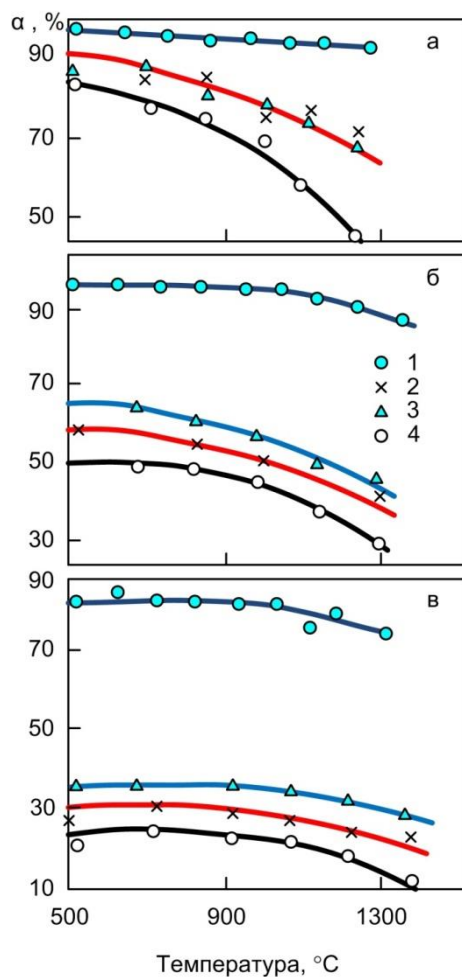


Рис. 1.14. Зависимость степени окисления качканарских окатышей от температуры при их охлаждении после обжига при 1180 (а), 1250 (б), 1350 °С (в).

Время термообработки в окислительной атмосфере, мин:
1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8

Расчеты проводили на ЭВМ по программе, описывающей кинетические кривые при определенной скорости охлаждения. Суммы квадратов отклонений экспериментальных значений α от рассчитанных с использованием различных видов функций $F(\alpha)$, приведенных в табл. 1.15, оказались минимальными для функции $F(\alpha) = \alpha$, характеризующей диффузию через плоский слой продукта реакции. Тогда для неизотермических условий уравнение, описывающее экспериментальные кривые, можно записать в виде

$$\alpha_i - \alpha_{i-1} = \frac{A}{w} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (1.20)$$

Для выбора кинетических параметров A и E рассчитывали σ^2 для различных значений энергий активации по уравнению (1.20). Установлено, что в интервале значений $E = 41,87\text{--}66,99$ кДж/моль имеет место минимум среднеквадратичных отклонений для всех образцов, предварительно обожженных при температурах 1180, 1250 и 1350 °С. С учетом того, что для окисления при нагреве независимо от механизма процесса установлена величина $E = 46,0$ кДж/моль, находящаяся в указанном интервале, она и принята как наиболее вероятная для окисления при охлаждении. Для нее рассчитывали величины предэкспоненциального множителя, которые сведены в табл. 1.17.

Таблица 1.17

**Кинетические константы* процесса окисления магнетита
офлюсованных качканарских окатышей в ходе их охлаждения
после обжига при разных температурах**

Условия обжига		A , мин ⁻¹	σ^2
$t_{\text{обж}}$, °С	$\tau_{\text{обж}}$, мин		
1180	2	12,0	0,097
1180	4	12,0	0,101
1180	6	12,0	0,101
1250	2	4,2	0,028
1250	4	4,2	0,014
1250	6	4,2	0,019
1350	2	1,5	0,083
1350	4	1,5	0,093
1350	6	1,5	0,071

* $E = 46,0$ кДж/моль.

Видно, что величина A снижается с повышением температуры обжига и не зависит от времени окислительной термической обработки при заданной температуре.

Зависимость константы скорости от максимальной температуры термической обработки, представленная на рис. 1.15, близка к линейной и описывается уравнением

$$A = a + b/T_{\text{max}}. \quad (1.21)$$

Коэффициент b рассчитывали по тангенсу угла наклона полученной прямой, а по отрезку, отсекаемому ею на оси ординат, определяли величину a .

Подставив зависимость (1.21) в уравнение (1.20), получили

$$\alpha_i - \alpha_{i-1} = \frac{(-96,56 + 157700)T_{\max}}{w} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT. \quad (1.22)$$

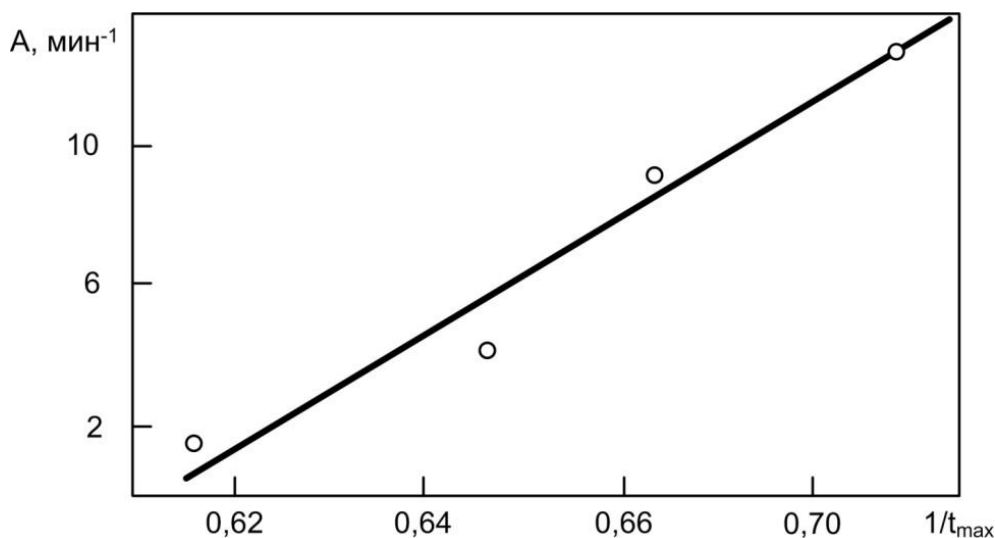


Рис. 1.15. Зависимость константы скорости процесса окисления качканарских окатышей при их охлаждении от максимальной температуры термообработки

Близость энергии активации к установленной при нагреве для медленной диффузии кислорода в порах продукта реакции указывает на то, что этот же процесс лимитирует окисление при охлаждении. Подтверждают сказанное снижение константы скорости по мере спекания окатышей при более высокой температуре обжига и соответствующие уменьшение объема и увеличение коэффициента извилистости пор.

Описание кинетических кривых окисления окатышей при охлаждении уравнением плоской, а не сферической диффузии свидетельствует о развитии реакции в сравнительно узком шаровом слое, прилегающем к поверхности окатышей, который можно аппроксимировать плоской пластиной. Справедливость этого следует из того факта, что степень окисления изменяется до предела, определяемого температурой предварительного обжига, и не меняется при дальнейшей выдержке.

В то же время при окислении неспеченных окатышей по мере их нагрева степень окисления приближается к 100 %. Кинетические кривые окисления окатышей, обожженных при 1180 °С, структура кото-

рых приближается к структуре неспеченных, хуже описываются уравнением плоской диффузии, чем для обожженных при 1350 °С. Согласно табл. 1.17 для $t_{\text{обж}} = 1180$ °С квадратичное отклонение равно 10 %, а для $t_{\text{обж}} = 1350$ °С – 1 %.

Тем не менее, точность 10 % достаточна для описания процессов окисления в промышленных агрегатах и можно принять единое уравнение (1.22) плоской диффузии для расчета степени окисления окатышей при охлаждении для всего температурного интервала обжига окатышей на конвейерной машине ОК–228.

Таким образом, установлен механизм окисления офлюсованных качканарских окатышей из титаномагнетитового концентрата как в процессе их нагрева, так и при охлаждении. Выведены кинетические уравнения, описывающие изменение степени окисления титаномагнетита в окатышах в зависимости от времени, скорости их нагрева (охлаждения), содержания кислорода в газовой фазе и радиуса окатышей применительно к процессам нагрева и охлаждения на ленте обжиговой конвейерной машины ОК–228. Полученные данные можно использовать для оценки степени завершенности процессов окисления по длине обжиговых машин, а также при оптимизации конструктивных и режимных параметров их работы.

1.6. Разработка математической модели кинетики процессов при термообработке железорудных окатышей

Термообработка железорудных окатышей на обжиговой конвейерной машине сопровождается сложными физико-химическими процессами, связанными с окислением магнетита, диссоциацией и восстановлением гематита, разложением карбонатов, твердо- и жидкофазного спекания, образованием новых химических соединений [1, 3, 5, 12, 30, 51, 52]. Из анализа приведенных работ следует, что металлургические свойства офлюсованных качканарских окатышей применительно к которым разрабатывалась данная математическая модель, могут быть существенно повышены. При этом необходимо иметь в виду, что прочность окатышей при термообработке в регулируемой атмосфере определяется не только конечной степенью их окисленности, но и взаимным расположением в них гематитовых и магнетитовых зон [35]. Для разработки оптимальных режимов обжига окатышей необходимо иметь данные по изменению содержания монооксида железа, степеней окисления магнетита и диссоциации гематита в зависимости от продолжительности и температуры термообработки окатышей, содержания кислорода в газовой фазе и др.

Таким образом, необходима математическая модель кинетики окислительно-восстановительных реакций в слое окатышей. Для ее разработки предварительно изучены кинетические особенности протекания процессов окисления магнетита и диссоциации гематита в лабораторных условиях, близких к условиям работы конвейерных машин типа ОК–228.

При обжиге окатышей из магнетитовых или титаномагнетитовых (с невысоким содержанием титана, изоморфно входящим в решетку магнетита) концентратов основной химической реакцией является реакция окисления магнетита



Данная реакция обратима, т. к. гематит, образующийся при окислении магнетита, является неустойчивым и при высоких температурах диссоциирует.

Усредненный химический состав компонентов шихты и полученных окатышей приведен в табл. 1.18.

Качканарский концентрат содержит 90,9 % титаномагнетита, 0,4 % FeTiO_3 (ильменита), 0,1 % MgAl_2O_4 (шпинели), 5,1 % $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (пироксена), 2,8 % $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ (серпентина).

О степени завершенности процессов в опытах судили как по изменению массы образцов, так и по содержанию в них железа ($\text{Fe}_{\text{общ}}$) и монооксида железа (FeO).

Таблица 1.18

Химический состав компонентов шихты и полученных из них окатышей

Материал	Содержание, %								
	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	FeO	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_5	ПМПП
Качканарский концентрат	62,45	27,83	1,12	3,08	2,32	2,49	2,83	0,57	0,97
Известняк	2,16	0,47	53,84	0,84	0,49	0,22	0,02	—	40,45
Бентонит	3,62	1,28	5,15	59,12	2,83	15,27	—	—	4,95
Необожженные окатыши	58,85	25,14	4,51	3,91	2,35	2,43	2,69	0,81	3,98
Обожженные окатыши	58,62	1,16	4,58	3,98	2,38	2,83	2,61	0,56	—

По термограммам, снятым в разных точках обжигаемого слоя, разработан алгоритм расчета содержания монооксида железа, степеней окисления магнетита и диссоциации гематита. Эти показатели характеризуют металлургические свойства окатышей как в исходном состоянии, так и при восстановлении в доменной печи.

Таким образом, с помощью математической модели сделана попытка определения оптимальных режимов обжига окатышей на конвейерных машинах типа ОК–228.

Одним из основных компонентов математической модели являются кинетические уравнения, связывающие степени протекания окислительно-восстановительных реакций со временем и температурой термообработки, а также составом газовой фазы. Высокие скорости процессов при термообработке железорудных окатышей определяют протекание реакций в неизотермических условиях.

Неизотермическую реакцию в бесконечно малом интервале времени можно рассматривать как изотермическую, скорость которой описывается выражением [34]

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (1.23)$$

где α – массовая доля прореагировавшего вещества;

τ – время;

A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры;

E – кажущаяся энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура термообработки;

$f(\alpha) = 1/F'(\alpha)$, где $F'(\alpha)$ – производная функции $F(\alpha)$, определяемой механизмом процесса.

Ряд наиболее часто встречающихся функций $F(\alpha)$ и соответствующие им процессы приведены в табл. 1.19.

Таблица 1.19

Уравнения для функций $F(\alpha)$ в зависимости от рассматриваемого процесса

№	Вид уравнения	Рассматриваемый процесс
1	$F(\alpha) = \alpha^n$, где $n = 1/4; 1/3; 1/2; 1; 2$	Одномерная диффузия
2	$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	Реакция на границе раздела фаз для сферических частиц
3	$F(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$, где $n = 1; 3/2; 2; 3; 4$	Образование зародышей
4	$F(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	Трехмерная диффузия для сферических частиц
5	$F(\alpha) = (1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$	Объемная диффузия, регулируемая реакцией на границе фаз

Для неизотермических условий проинтегрируем уравнение (1.23) при постоянной скорости нагрева w

$$\int_{\alpha_{i-1}}^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{A}{w} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (1.24)$$

где α_{i-1} , α_i и T_{i-1} , T_i – массовые доли прореагировавшего вещества и температуры начала и конца расчетного участка термограммы.

В свою очередь можно записать уравнение

$$T' = a + w\tau, \quad (1.25)$$

где T' – значение температуры, с которого начинается ее линейный подъем;

a – постоянная, определяемая графическим способом из термограммы нагрева.

При решении интеграла в правой части уравнения (1.24) получим зависимость

$$F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1}) = \frac{A}{w} \Phi(X_i), \quad (1.26)$$

где

$$\Phi(X_i) = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (1.27)$$

Интеграл рассчитывается на ЭВМ по методу Симпсона [53] по стандартной программе, т. к. не выражается в виде элементарных функций.

При логарифмировании уравнения (1.26) получим зависимость

$$\ln[F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1})] = \ln \frac{A}{w} + \ln[\Phi(X_i)], \quad (1.28)$$

которая может быть представлена в виде уравнения прямой

$$y_i = c + x_i, \quad (1.29)$$

где $y_i = \ln[F(\alpha_i) - F(\alpha_{i-1})]$; $x_i = \ln[\Phi(X_i)]$; $c = \ln(A/w)$.

Значения констант A и E уравнений (1.24)–(1.29) вычисляются методом наименьших квадратов [54]. Функциональная зависимость суммы S_j квадратов отклонений имеет вид

$$S_j = \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{эксп}} - c - x_i)^2, \quad (1.30)$$

где N – число исследуемых интервалов; $y_i^{\text{эксп}} = \ln[F(\alpha_i^{\text{эксп}}) - F_{i-1}^{\text{эксп}}]$ и $y_i^{\text{расч}} = \ln \frac{A}{w} + \ln[\Phi(X_i)]$ – степени протекания рассматриваемой реакции, определяемые по экспериментальным значениям массовой доли прореагировавшего вещества при граничных температурах T_{i-1} и T_i и рассчитываемые при задаваемом с определенным интервалом параметре E .

Значения энергии активации варьировали в пределах 4,19–837,40 кДж/моль с шагом 20,94 кДж/моль.

При наилучшем приближении экспериментальных и расчетных величин значение функции должно быть минимальным, а ее производная $\partial S / \partial c$ равняться нулю. В этом случае величины формальных параметров c_j и A_j для каждого из задаваемых значений E определяются соотношениями

$$c_j = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^{\text{эксп}} - \sum_{i=1}^N x_i}{N};$$

$$A_j = \exp(c_j w).$$

По формуле (1.30) для каждого из заданных значений в исследуемом интервале энергии активации находили сумму квадратов отклонений. Зависимость среднеквадратичного отклонения от энергии активации носит экстремальный характер. Минимум соответствует значениям параметров A и E , при которых рассчитанные по кинетическим уравнениям величины в наибольшей мере приближены к экспериментальным данным. Построенные в координатах $S_j - E$ расчетные зависимости, имеющие физический смысл для изучаемого процесса, сравниваются, и выбирается уравнение, которое отвечает опытным зависимостям степени превращения исследуемой реакции от температуры.

Для расчета параметров A и E разработана программа для ЭВМ.

Изложенный выше метод расчета кинетических параметров определяется уравнением, выведенным по выбранной физической модели. Однако сделанные допущения не всегда корректны, а полученные значения параметров требуют соответствующего уточнения. Ниже изложен независимый метод расчета энергии активации, который не связан с конкретным видом кинетического уравнения.

Определить значение энергии активации независимо от вида функции $F(\alpha)$ можно при использовании дифференциальных термогравиметрических кривых, соответствующих различным скоростям нагрева.

В основу методики положено обобщенное дифференциальное кинетическое уравнение (1.23) в логарифмическом виде для ряда постоянных значений массовой доли прореагировавшего вещества. Для описания зависимости скорости реакции от обратной температуры при постоянном значении массовой доли прореагировавшего вещества и, соответственно, функции $F(\alpha)$, по методу наименьших квадратов находится величина энергии активации независимо от вида уравнения, описывающего процесс. Сходимость значений, рассчитанных и определенных по изложенной выше методике, может служить дополнительным подтверждением правильности ее выбора.

Разработанные методы расчета кинетических параметров использованы для математической обработки экспериментальных данных, полученных при исследовании окисления титаномагнетита и диссоциации гематита при обжиге качканарских окатышей.

Уравнения, соответствующие основным окислительно-восстановительным реакциям при термообработке окатышей в неизотермических условиях, приведены в табл. 1.20 (индексы «н», «о» и «д» соответствуют процессам нагрева, охлаждения и диссоциации). По этим уравнениям рассчитаны степени протекания определенных процессов независимо от исходной доли основных минеральных фаз рудной части окатыша к началу превращения, однако многие металлургические свойства окатышей зависят от абсолютного содержания магнетита и, соответственно, содержания монооксида железа. Дело в том, что магнетит не разбухает при восстановлении в случае, когда его объемная доля в окатыше больше 50 % (содержание оксида железа FeO больше 15 % (по массе); резко снижаются напряжения на границе гематитовой и магнетитовой зон, сокращая количество мелочи в доменной печи [55]. С другой стороны, пропорционально массовой доле ионов двухвалентного железа снижается температура плавления шлаков в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [4], появляются дополнительные микроучастки, являющиеся источником жидкости. Эта жидкость пропитывает окатыши, способствует спеканию и повышению сопротивления истирающим нагрузкам. Следовательно, помимо определения степеней завершенности физико-химических процессов необходимо рассчитывать содержание монооксида железа как в конце термообработки, так и на промежуточных стадиях. При расчете массовую долю прореагировавшего вещества выражали через массы твердых исходных веществ. В уравнении окисления титаномагнетита при нагреве его количество заменяли массой связанного с ним монооксида железа:

$$\alpha_i^H = \frac{M_{(\text{FeO})_o} - M_{(\text{FeO})_i}}{M_{(\text{FeO})_o}}, \quad (1.31)$$

где α_i^H – степень окисления титаномагнетита при нагреве окатышей в момент времени τ_i ;

$M_{(\text{FeO})_o}$ и $M_{(\text{FeO})_i}$ – масса монооксида железа в исходных сухих окатышах и в момент времени τ_i

Если выразить величины $M_{(\text{FeO})_o}$ и $M_{(\text{FeO})_i}$ через массу окатышей и содержание монооксида железа, рассчитать изменение массы окатышей с учетом потерь при декарбонизации и дегидратации минералов всех компонентов шихты, а также прибыли массы за счет окисления, то можно записать следующую зависимость:

$$(\text{FeO})_i^H = \frac{1 - \alpha^H}{A / (\text{FeO})_o - 0,111(1 - \alpha^H)},$$

где $(\text{FeO})_i^H$ – содержание монооксида железа в ходе нагрева окатышей в температурном интервале окисления в момент времени τ_i ;

$(\text{FeO})_o$ – содержание монооксида железа в исходных сухих окатышах;

$A = [1 + 0,111(\text{FeO})_o - \sum_{i=1}^n \text{ПМПШ}]; \sum_{i=1}^n \text{ПМПШ}$ – сумма потерь массы компонентов шихты при прокаливании;

n – число компонентов шихты.

Формулы для расчета содержания монооксида железа при разной последовательности протекания физико-химических процессов в ходе термообработки выведены аналогичным способом. Так, зависимость содержания монооксида железа в случае окисления титаномагнетита при нагреве (режим 1) имеет вид

$$(\text{FeO})_i = \frac{1 - \alpha^H}{A / (\text{FeO})_o - 0,111(1 - \alpha^H)}.$$

При окислении титаномагнетита при охлаждении или повторном нагреве (режим 2) после обработки по режиму 1 содержание монооксида железа определяется по следующему уравнению:

$$(\text{FeO})_i = \frac{(1 - \alpha^o)(1 - \alpha^H)}{A / (\text{FeO})_o - 0,111(1 - \alpha^o)(1 - \alpha^H)}.$$

Таблица 1.20

Кинетические уравнения окислительно-восстановительных реакций при обжиге качканарских офлюсованных окатышей

Название процесса	V_{O_2} , %	w , °C/мин	t , °C	Вид уравнения
Окисление магнетита при нагреве	21,0	50–120	500–1200	$[1 - (1 - \alpha_i^H)^{1/3}]^2 - [1 - (1 - \alpha_{i-1}^H)^{1/3}]^2 =$ $= \frac{61,2 \cdot V_{O_2}^{0,456}}{w \cdot r^2} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT$
	10,0	50–120	500–1170	
	5,0	50–120	500–1130	
	2,5	50–120	500–1050	
Окисление магнетита при охлаждении	15,0	50–100	1200–500	$\alpha_i^o - \alpha_{i-1}^o = \frac{(96,56 + 157700)T_{\max}}{w} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{46060}{RT}\right) dT$
Диссоциация гематита	10,0	3–10	1170–1400	$[-\ln(1 - \alpha_i^{\partial})]^{2/3} - [-\ln(1 - \alpha_{i-1}^{\partial})]^{2/3} =$ $= \frac{(3,5 \cdot 10^5 + 0,73 \cdot 10^5)}{w} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{213540}{RT}\right) dT$
	5,0	3–10	1130–1400	
	3,0	3–10	1160–1400	
	1,0	3–10	1050–1400	

Примечание: r – радиус окатыша, мм; T_{\max} – максимальная температура термообработки, К; V_{O_2} – объемная доля кислорода в газовой фазе, %.

Режим 3 термообработки включает в себя окисление титаномагнетита при нагреве (режим 1) и диссоциацию гематита. Расчетная формула содержания монооксида железа имеет вид

$$(\text{FeO})_i = \frac{1 - \alpha^H (1 - \alpha^{\partial})}{A / (\text{FeO})_o - 0,111 \alpha^H (1 - \alpha^{\partial})}.$$

Для режима 4 термообработки, включающего в себя обработку окатышей по режиму 3 и окисление титаномагнетита при охлаждении, справедлива зависимость

$$(\text{FeO})_i = \frac{[1 - \alpha^H (1 - \alpha^{\partial})](1 - \alpha^o)}{A / (\text{FeO})_o - 0,111 [1 - \alpha^H (1 - \alpha^{\partial})](1 - \alpha^o)}.$$

Содержание монооксида железа при термообработке окатышей по режиму 5 (режим 4 и последующая вторичная диссоциация гематита) определяется так:

$$(\text{FeO})_i = \frac{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^o]}{A / (\text{FeO})_o - 0,111 \{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^o]\}}.$$

Здесь индексы « ∂^1 » и « ∂^2 » соответствуют процессам первичной и вторичной диссоциации.

Режим 6 термообработки окатышей включает в себя обработку по режиму 5 и вторичное окисление при охлаждении. Содержание монооксида железа при этом определяется следующим образом:

$$(\text{FeO})_i = \frac{\{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^o) + \alpha^{o^1}]\}(1 - \alpha^{o^2})}{A / (\text{FeO})_o - 0,111 \{1 - (1 - \alpha^{\partial^2})[\alpha^H (1 - \alpha^{\partial^1})(1 - \alpha^{o^1}) + \alpha^{o^1}]\}(1 - \alpha^{o^2})}.$$

Здесь индексы « 0^1 » и « 0^2 » соответствуют процессам первичного и вторичного охлаждения.

В качестве исходной массы титаномагнетита или гематита для каждой стадии принимается ее значение M_i по окончании предыдущей стадии (окисления или диссоциации).

Чтобы воспользоваться уравнениями для определения содержания монооксида железа, степеней окисления титаномагнетита и диссоциации гематита при расчете процессов на промышленной обжиговой машине необходимы сведения о скорости нагрева окатышей в различных точках обжигаемого слоя. Для этого на основе экспериментальных термограмм для верха слоя и границы слой – постель рассчитали изменения температур на расстоянии 240 и 120 мм от поверх-

ности засыпи по методу кажущейся теплоемкости [56]. Существенных различий термограмм при окислительном и слабоокислительном режимах работы горна не наблюдалось, поэтому для расчета использовались одни и те же графики. Для максимальной температуры обжига (1360 °С) они приведены на рис. 1.16.

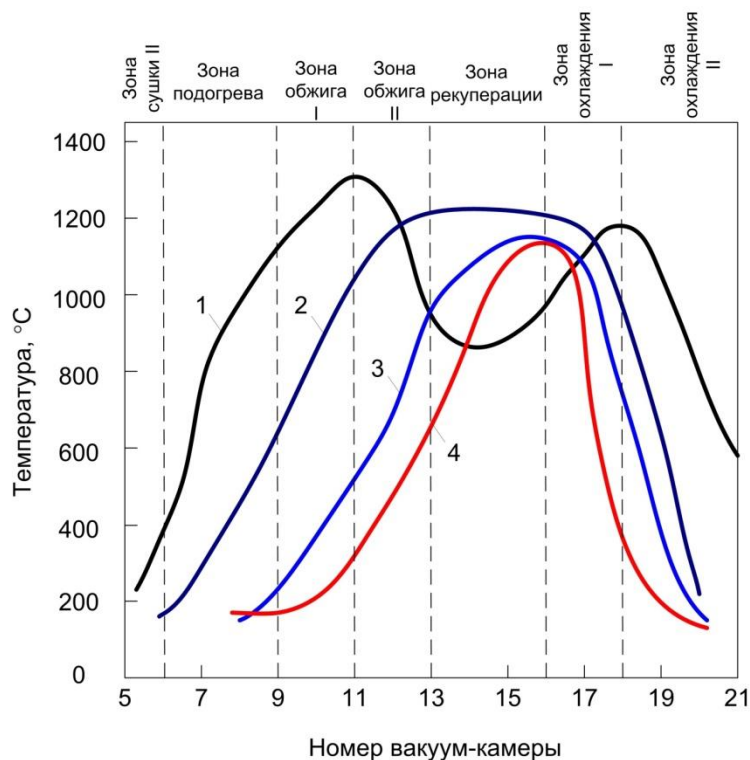


Рис. 1.16. Термограмма слоевого обжига качканарских офлюсованных окатышей на поверхности (1), на высоте 120 мм (2), 240 мм (3), 360 мм (4) от поверхности засыпи

Для удобства зависимости $t = f(\tau)$ графически разбиваются на участки с постоянной скоростью нагрева. По значениям температуры t_i и соответствующим им значениям времени τ_i , определенным по термограмме заданного слоя на участке с постоянной скоростью нагрева, проводится расчет скорости нагрева окатышей.

Для нахождения объемной доли кислорода в условиях работы машины ОК-228 учтено, что изменение содержания кислорода в газовой фазе строго увязано с динамикой роста температуры в верхнем слое окатышей и объясняется закономерностями сжигания газообразного топлива. Поскольку термограммы аппроксимированы последовательностью участков с линейным ростом и падением температуры во

времени, то изменение объемной доли V_{O_2} кислорода может быть представлено рядом зависимостей вида

$$V_{O_2} = a' + b\tau, \quad (1.32)$$

где a' и b – постоянные, определяемые по термограммам.

Для зон подогрева и обжига 1 величина V_{O_2} снижается, а для зон рекуперации растет со временем по линейному закону (рис. 1.17, 1.18).

При изотермической выдержке верхнего слоя в зоне обжига 2 содержание кислорода меняется мало, его можно принять постоянным: для слабоокислительного режима $V_{O_2}^{\min} = 3,5 \%$ (по объему), для окислительного $V_{O_2}^{\min} = 6,5 \%$. Интервал времени $\Delta\tau$, при котором содержание кислорода сохраняется на минимальном уровне, определяется соотношением

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1,$$

где τ_1 и τ_2 – граничные значения интервала времени, зависящие от величины $V_{O_2}^{\min}$.

В зоне охлаждения 1 содержание кислорода не меняется, оно определяется составом вдуваемого в слой хладагента (рис. 1.17).

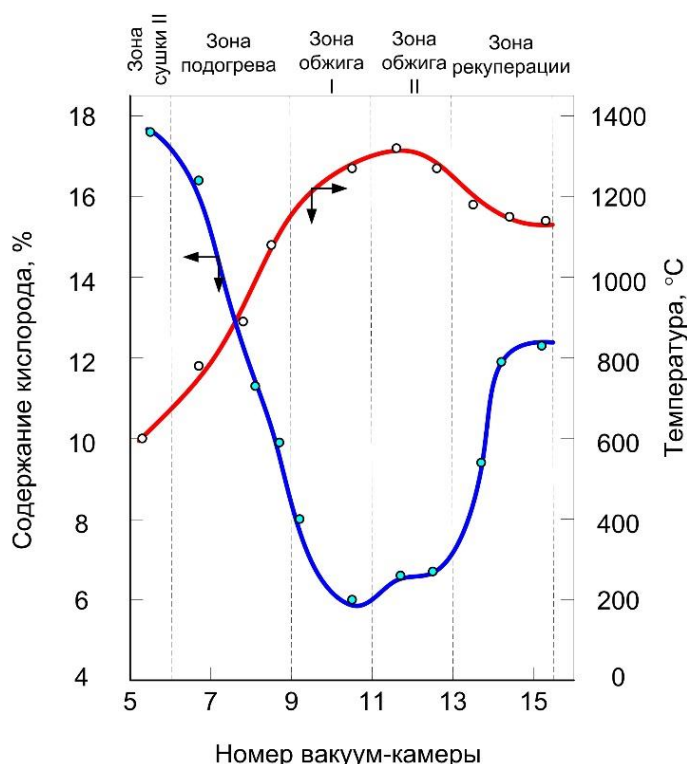


Рис. 1.17. Изменения содержания кислорода в газовой фазе на колосниках (1) и температуры поверхности слоя (2) по длине машины ОК-228 при окислительном обжиге

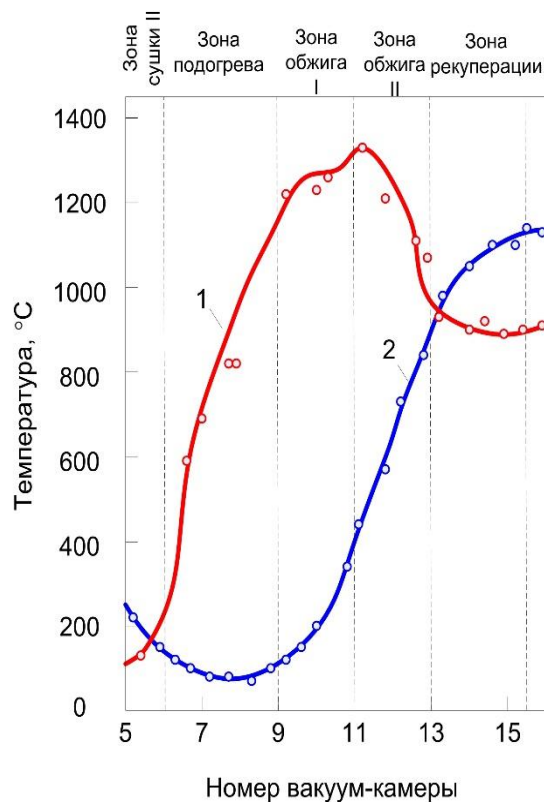


Рис. 1.18. Распределение температур в слое окатышей на верхнем горизонте (1) и на границе слой-постель (2) по длине машины ОК-228 при слабоокислительном обжиге

Интервал времени, в течение которого сохраняется постоянным значение минимального содержания кислорода в зоне обжига 2, линейно связан с величиной $V_{O_2}^{min}$. Количественные зависимости объемной доли кислорода при заданном времени термообработки окатышей на машинах ОК-228 приведены ниже (табл. 1.21).

Таблица 1.21

Уравнения для расчета объемной доли кислорода в зависимости от интервала времени термообработки окатышей

Интервал времени, мин	Вид уравнения
$\tau < \tau_1$	$V_{O_2} = (44,2 - 2,333V_{O_2}^{min}) + (-2,235 + 0,19V_{O_2}^{min})$
$\tau_1 < \tau < \tau_2$	$V_{O_2} = V_{O_2}^{min}$
$\tau_2 < \tau < \tau_3$	$V_{O_2} = (-23,8 - 1,9V_{O_2}^{min}) + (1,27 + 0,03V_{O_2}^{min})$
$\tau > \tau_3$	$V_{O_2} = 15$

Примечание: $\tau_1 = 17 + 0,83V_{O_2}^{min}$; $\tau_2 = 20 + 1,4V_{O_2}^{min}$; τ_3 — время вхождения окатышей в зону охлаждения 1.

Совокупность приведенных данных является достаточной для расчета степеней окисления магнетита, диссоциации гематита и содержания монооксида железа в любой точке обжигаемого слоя на машине ОК-228.

Алгоритм расчета включает следующие операции:

- ввод температуры t_i и соответствующего времени τ_i (согласно рис. 1.16) для участков с постоянной скоростью нагрева;
- расчет объемной доли кислорода V_{O_2} при каждом значении температуры;
- определение для заданных значений t_i и V_{O_2} температуры начала диссоциации (полученные дериватографическим методом при малых скоростях нагрева значения температуры $t_{нач}^д$ начала диссоциации гематита обрабатываются по методу наименьших квадратов), результаты представляются в виде многочлена второй степени:

$$t_{нач}^д = 1320,6 + 18,47V_{O_2}^{min} - 0,5374(V_{O_2}^{min})^2;$$

- сравнение текущего значения температуры t_i с температурой начала диссоциации и расчет степени окисления магнетита при $t_i < t_{нач}^д$ по уравнению 1 табл. 1.20, при $w > 0$ и уравнению 2 при $w < 0$. В случае $t_i > t_{нач}^д$ по уравнению 3 определяется степень диссоциации гематита;
- расчет массовой доли монооксида железа по вычисленным значениям $\alpha^н, \alpha^0, \alpha^д$ в соответствии с последовательностью процессов при $t \leq t_i$.

Таким образом, разработанная модель позволяет рассчитать степени окисления магнетита и диссоциации гематита, массовую долю монооксида железа в любой точке обжигаемого слоя и в готовых окатышах в момент времени, соответствующий окончанию термообработки на машинах ОК-228.

С целью обоснования степени надежности применения математической модели для разработки оптимальных режимов термообработки окатышей эта модель использована при отработке новой технологии обжига окатышей в регулируемой атмосфере. Технология обжига позволяет изменять содержание кислорода в горячем дутье, подаваемом на горелочные устройства для сжигания газа и, соответственно, в зонах горна. Отходящие дымовые газы с пониженным содержанием кислорода из зоны рекуперации (вместо зоны сушки 1) подаются в качестве горячего дутья на горелки, а сухой горячий воздух из зоны охлаждения 2 (вместо горелок, как при существующем ранее

окислительном обжиге) подается в качестве теплоносителя в зону сушки 1. Регулирование содержания кислорода в горячем дутье осуществляется соответствующим разбавлением его атмосферным воздухом. Возможность изменения содержания кислорода в горне позволяет регулировать степень окисления окатышей и их качество в процессе термообработки.

Плавный нагрев с температурами в зонах подогрева приблизительно 800 °С и обжига 1 1200–1250 °С с последующей высокотемпературной обработкой в зонах обжига 2 и рекуперации при температурах 1300–1350 °С обеспечивают высокое качество окатышей при содержании в них монооксида железа около 5,0 % и содержании кислорода в горячем дутье 16,5–17,0 % (по объему). При высокой производительности конвейерных машин (175–180 т/ч обожженного продукта, т. е. на 12–15 % выше проектной производительности) прочность окатышей в барабане по ГОСТ 15137–77 составляет 90,0–95,5 %, а истираемость 5,0–6,0 %. При одинаковой холодной прочности окатыши, полученные таким способом, имеют более высокую прочность при восстановлении (по ГОСТ 19575–84). Истираемость при восстановлении таких окатышей составляет 40,0–45,0 %, в то время как истираемость окатышей, полученных в режиме окислительного обжига, составляет 57,5 %.

Таким образом, создана математическая модель кинетики окислительно-восстановительных реакций в слое железорудных окатышей. Разработан алгоритм расчета степени окисления магнетита и диссоциации гематита, содержания монооксида железа в окатышах, находящихся в любой точке обжигаемого слоя. Установлена достаточно высокая сходимость теоретических и экспериментальных данных, погрешность расчета не превышает 10–15 %. Модель реализована при отработке оптимальных режимов обжига окатышей в регулируемой атмосфере.

1.7. Изучение процесса диссоциации гематита при обжиге железорудных окатышей

Вопросам изучения процесса окисления магнетита посвящено достаточно большое количество работ [1–7, 12]. Это связано, прежде всего, с тем, что реакция окисления магнетита является одной из основных в сложном комплексе физико-химических процессов, сопровождающих термическую обработку магнетитовых окатышей [40]. Однако закономерности окисления магнетита в железорудных окатышах справедливы только в температурном интервале, в котором прак-

тически полностью исключается активное появление жидкой фазы [57]. При наличии расплавленных оксидных включений в зоне их контакта с зернами гематита становится термодинамически вероятной диссоциация оксида железа Fe_2O_3 [58]. Кинетика этого процесса применительно к обжигу железорудных окатышей до сих пор не изучена достаточно хорошо, поэтому в настоящей работе [51] сделана попытка восполнить этот пробел.

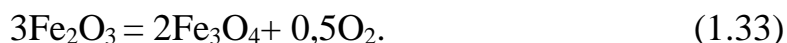
Диссоциация гематита протекает в области высоких (свыше $1250\text{ }^\circ\text{C}$) температур, при которых скорости нагрева резко понижаются, поэтому для вывода кинетических уравнений эксперименты можно проводить на дериватографе с непрерывной фиксацией термогравиметрических (ТГ) и дифференциально-термогравиметрических (ДТГ) кривых.

Исследования проводили на дериватографе Q-1500-D с нагревательным устройством, допускающим нагрев до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в неизотермическом режиме со скоростями 3,75; 7,50 и $15,00\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Исследовали качканарские офлюсованные окатыши, содержащие 58,9 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 25,1 % FeO , 4,5 % CaO , 3,9 % SiO_2 ; основность окатышей 1,2. Окатыши нагревали до $900\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе со скоростью $7,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем выдерживали при этой температуре в течение 15 мин до полного окисления магнетита, далее продолжали нагрев со скоростями 7,50 и $3,75\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в газе, содержащем 1,0, 2,8, 5,8 и 7,2 % кислорода. Расход воздуха или газа в опытах составлял 5 л/мин, а скорость фильтрации газов в реакторе (кварцевом стакане диаметром 40 мм) составляла 0,06 м/с. В предварительных опытах установлено, что увеличение расхода воздуха или газа выше значений 3 л/мин (скорость фильтрации 0,04 м/с) не изменяет скорости диссоциации гематита. Необходимое содержание кислорода получали путем продувки печного пространства смесью гелия с воздухом, взятыми в определенных соотношениях. Объемную долю кислорода в атмосфере на входе и выходе из печи определяли с помощью хроматографа ЛХМ-8МД.

На рис. 1.19 показана типичная дериватограмма, снятая в содержащей 7,2 % кислорода атмосфере, при скорости нагрева $7,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ при температурах t выше $900\text{ }^\circ\text{C}$. В области температур $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ масса образца уменьшается по причине удаления гигроскопической влаги. Эффекты на кривой ДТГ при температурах 370, 500 и $600\text{ }^\circ\text{C}$ связаны с окислением титаномагнита [59], и соответственно, с увеличением массы образца. В интервале температур $600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ диссоциация известняка флюса сопровождается уменьшением массы образца. Наряду с диссоциацией известняка продолжается окисление оставшегося титаномагнетита, о чем свидетельствует уве-

личение массы образца при температуре выше 860 °С. При выдержке при 950 °С в течение 15 мин в окислительной атмосфере масса окатыша стабилизируется, что указывает на практически полное окисление магнетита концентрата до гематита. По данным химического анализа содержание оксида железа FeO в пробе при температуре 1000 °С составило 0,1 %. Начиная с температуры 1150 °С зафиксирована интенсивная потеря массы. Это свидетельствует о диссоциации гематита до магнетита.



По данным фазово-химического анализа отобранных по ходу нагрева проб содержание оксида железа FeO, связанного с содержанием магнетита, увеличивается с ростом температуры:

Температура, °С	1100	1200	1300
Fe ₃ O ₄ , % (по массе)	10,0	32,0	80,0

При температурах 1250–1370 °С возрастает количество микрообъемов, в которых возможно локальное образование расплава. Это связано с тем, что оксиды кремния, кальция и алюминия в ходе реакций с магнетитом образуют легкоплавкие соединения.

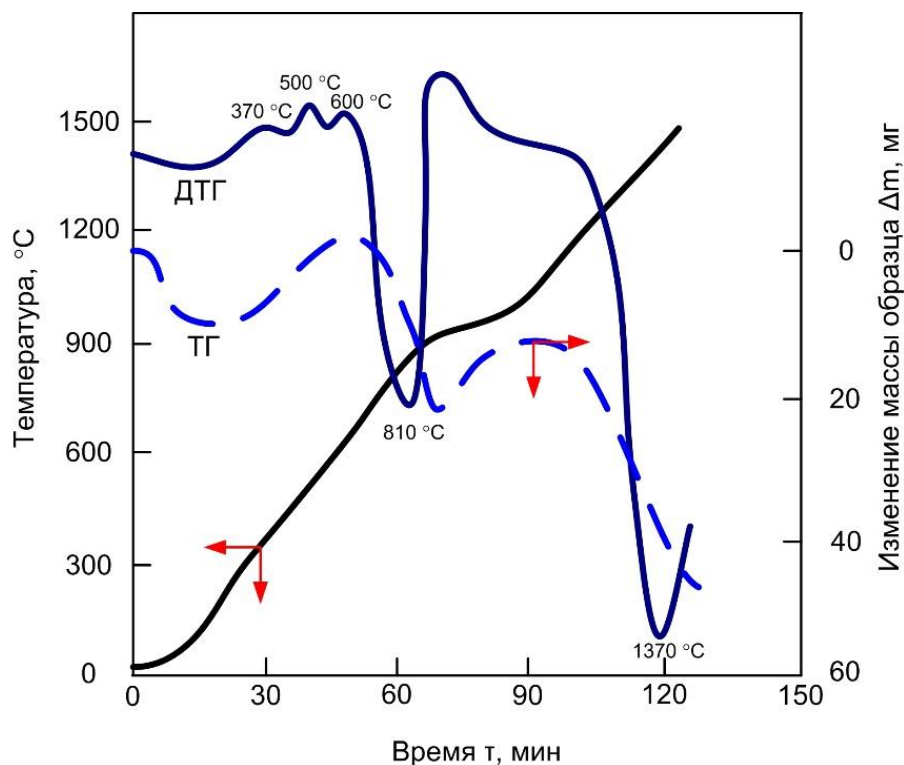


Рис. 1.19. Дериватограмма качканарского окатыша, снятая в содержащей 7,2 % кислорода газовой фазе

Путем обработки термогравиметрических кривых процесса диссоциации гематита в офлюсованных качканарских окатышах при разных содержаниях кислорода в газовой фазе при скоростях нагрева окатышей 3,75 и 7,50 °С/мин (числитель и знаменатель соответственно) получены следующие данные, приведенные в табл. 1.22. Из таблицы видно, что уменьшение объемной доли кислорода (P_{O_2}) в газовой фазе приводит к значительному снижению температуры начала диссоциации гематита независимо от скорости нагрева. Очевидно, при уменьшении парциального давления продукта реакции (1.33) равновесие сдвигается в сторону разложения гематита, которое становится термодинамически вероятным при более низких температурах. Температуры, при которых реакция протекает с максимальной скоростью, также снижаются.

Значение t_{\max} непосредственно связано с кинетической константой A по формуле

$$A = \frac{E}{RT^2} \frac{W}{F'(\alpha)} \exp\left(\frac{E}{RT_{\max}}\right),$$

где E – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

w – скорость нагрева, °С/мин;

α – степень превращения;

$F'(\alpha)$ – функция, вид которой определяется механизмом протекания процесса;

T_{\max} – абсолютная температура, соответствующая максимальной скорости протекания реакции, К.

Таблица 1.22

Влияние содержания кислорода в газовой фазе на температуру начала диссоциации гематита t_0 и температуру t_{\max} , при которой реакция протекает с максимальной скоростью

O ₂ , %	t_0 , °С	t_{\max} , °С
1,0	1050	1250
	1050	1200
2,8	—	—
	1070	1300
5,8	1140	1290
	1140	1320
7,2	1170	1330
	1180	1370

Соответственно, можно предположить, что снижение объемной доли кислорода в газовой фазе наряду с облегчением термодинамических условий способствует ускорению реакции (1.33). Подтверждением непосредственной связи величины t_{\max} с кинетикой диссоциации гематита является ее снижение по мере падения скорости нагрева. Увеличение времени пребывания окатышей при температуре активной диссоциации, и снижение скорости нагрева приводят к интенсивному сокращению реакционной поверхности реагирующих зерен, которая не компенсируется увеличением константы скорости с повышением температуры.

Таким образом, качественный анализ термогравиметрических кривых диссоциации гематита позволил установить, что скорость процесса возрастает при снижении парциального давления кислорода и снижается по мере протекания процесса. Очевидно, что полученных сведений недостаточно для понимания механизма реакций и вывода уравнений для математической модели. Поэтому для получения количественной зависимости степени диссоциации от объемной доли кислорода в газовой фазе, температуры и скорости нагрева провели расчет кинетических констант и выбор вида функции $F'(\alpha)$, описывающей экспериментальные кривые при постоянной скорости нагрева.

Для описания кинетических кривых, полученных с помощью дериватографа, использовали уравнение Ерофеева – Колмогорова – Авраами, которое для неизотермических условий ниспадающей ветви топохимической кривой имеет вид [16]:

$$\left[-\ln(1-\alpha_i)\right]^{2/3} - \left[-\ln(1-\alpha_{i-1})\right]^{2/3} = \frac{A}{W} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (1.34)$$

Функция $F'(\alpha) = \left[-\ln(1-\alpha_i)\right]^{2/3}$, положенная в основу этой зависимости, выведена в предположении замедленного образования твердофазных зародышей продукта реакции.

Величины кинетических параметров A и E , при которых кинетическое уравнение (1.34) в наибольшей мере приближено к экспериментальным данным, выбирали по зависимости суммы квадратов отклонений от энергии активации. Результаты сведены в табл. 1.23. При $E = 213,537$ кДж/моль и соответствующих ему значениях A сумма квадратов отклонений экспериментальных степеней диссоциации от рассчитанных не превышает 5 %.

Таблица 1.23

**Кинетические постоянные процесса диссоциации
гематита в качканарских окатышах**

O ₂ , %	w, °C/мин	Кинетические параметры		
		E, кДж/моль	A, ·10 ⁻⁵ мин ⁻¹	σ ²
1,0	7,50	213,537	8,9	0,01
1,0	3,75	213,537	6,2	0,02
2,8	7,50	213,537	6,5	0,05
5,8	7,50	213,537	6,2	0,05
5,8	3,75	213,537	3,8	0,05
7,2	7,50	213,537	4,4	0,05
7,2	3,75	213,537	3,5	0,01

Примечание: σ² – среднеквадратичное отклонение.

Зависимости величины A от содержания кислорода в газовой фазе (P_{O_2}) в координатах $\lg A - \lg P_{O_2}$ для скоростей нагрева 3,75 и 7,50 °C/мин (рис. 1.20) имеют линейный характер и описываются уравнением следующего вида:

$$\lg A = \lg K + n \lg(P_{O_2}),$$

где n – кажущийся порядок реакции по кислороду.

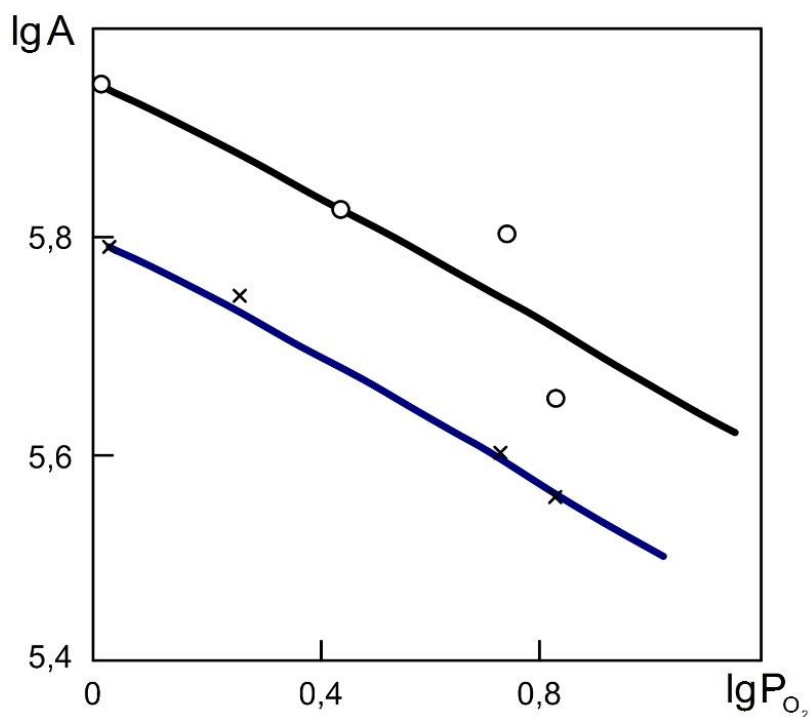


Рис. 1.20. Зависимости $\lg A - \lg P_{O_2}$ для процесса диссоциации гематита в качканарских окатышах при скоростях нагрева 7,5 (1) и 3,7 °C/мин (2)

Зная тангенс угла наклона прямой и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, нетрудно подсчитать значения n и K .

Аналогичным образом находится зависимость коэффициента K от скорости нагрева, которая описывается уравнением

$$K = a + bw,$$

где a – коэффициент, определяется по отрезку, отсекаемому на оси ординат при скорости w нагрева окатышей, равной нулю;

b – коэффициент, определяется по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах K – w (рис. 1.21).

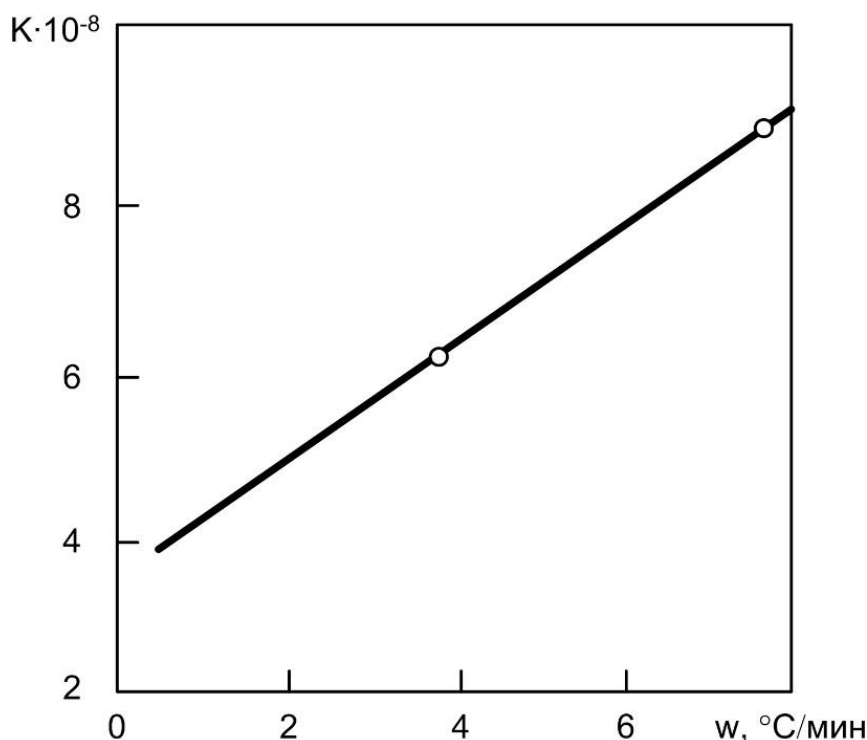


Рис. 1.21. Зависимость константы K от скорости нагрева w для процесса диссоциации гематита в качканарских окатышах

Подставив полученные значения в уравнение (1.34), можно получить следующую зависимость:

$$\begin{aligned} & \left[-\ln(1 - \alpha_i) \right]^{2/3} - \left[-\ln(1 - \alpha_{i-1}) \right]^{2/3} = \\ & = \frac{(3,5 + 0,73w)10^5 P_{O_2}^{-0,28}}{w^{-1}} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \exp\left(-\frac{213537}{RT}\right) dT. \end{aligned}$$

Обобщая данные качественного и количественного анализ процесса диссоциации гематита, можно отметить следующее:

- константа скорости растет со снижением парциального давления кислорода в интервале 1–7 % (по объему), причем кажущийся порядок реакции по кислороду составляет 0,28;

- энергия активации реакции мало меняется при изменении содержания кислорода в газовой фазе и составляет 213,537 кДж/моль, это значительно выше, чем энергия активации процесса окисления магнетита;

- константа скорости не остается постоянной при изменении скорости нагрева и с увеличением скорости нагрева с 3,75 до 7,50 °C/мин возрастает в 1,5 раза;

- ход экспериментальных кривых соответствует уравнению, выведенному в предположении замедленного образования зародышей новой фазы.

Отсутствие диффузионных затруднений, связанных с удалением газообразных продуктов при диссоциации гематита, подтверждается равномерной гематитомagnetитовой структурой окатышей с частичной диссоциацией гематита, которая протекает преимущественно в зоне контакта рудных и шлаковых зерен [50].

Замедленные процессы образования и роста зародышей связаны, вероятно, с их протеканием при температуре вблизи термического равновесия, когда скорости возникновения и окисления магнетитовых включений различаются незначительно. В этом случае скорость $v_{\text{дис}}$ образования зародышей магнетита зависит от площади S поверхности контакта расплава и рудного зерна, т. е.

$$v_{\text{дис}} = k_{\text{дис}}^{\text{пр}} S, \quad (1.35)$$

где $k_{\text{дис}}^{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции (1.33).

Скорость окисления зародышей магнетита ($v_{\text{обр}}$) пропорциональна объемной доле кислорода в газовой фазе:

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{ок}} P_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Вблизи равновесия скорость суммарного процесса диссоциации определяется уравнением

$$v_{\text{дис}}^{\Sigma} = k_{\text{дис}}^{\text{пр}} S - k_{\text{ок}} P_{\text{O}_2}^{1/2}.$$

Снижение объемной доли P_{O_2} кислорода в газовой фазе приводит к ускорению диссоциации, что и отмечено в процессе кинетиче-

ского анализа. Величина порядка реакции по кислороду изменяется в широких пределах и зависит от соотношения констант скоростей прямой и обратной реакций (1.33).

Высказанные предположения о том, что медленным этапом процесса диссоциации является образование зародышей в месте контакта зерен гематита с расплавом, подтверждаются зависимостью кинетического параметра A от скорости нагрева. Подобной зависимости, как правило, не наблюдается для твердофазных реакций, механизм которых не меняется в изучаемом интервале параметров (времени, температуры). Однако в рассматриваемом случае скорость нагрева может существенно менять количество расплава при определенной температуре и скорость прямой реакции в соответствии с уравнением (1.35).

Обжиг окатышей протекает при температурах, исключаяющих плавление материала, локальное появление включений оксидной жидкости вызвано существенным отклонением составов микроучастков окатышей от среднего для окатыша состава. Интенсивный массообмен в ходе высокотемпературной выдержки обеспечивает гомогенизацию состава и соответствующий приток элементов, повышающих температуру плавления из твердофазных областей в жидкофазные и кристаллизацию последних. Очевидно, что степень гомогенизации при определенной температуре выше при низких скоростях нагрева, что объясняется более длительным нахождением образцов при температуре интенсивной термической диффузии. В соответствии с принятым механизмом меньшее количество расплава обеспечивает снижение константы скорости суммарного процесса (1.33) по мере падения скорости нагрева (рис. 1.21).

Таким образом, выявленные закономерности диссоциации гематита в присутствии включений оксидной жидкости находят физико-химическое объяснение и могут быть использованы для расчетов степеней диссоциации в рамках рассматриваемой математической модели.

Полученные данные можно использовать при определении степеней завершенности физико-химических процессов по длине обжиговых машин и при оптимизации конструктивных и технологических параметров их работы.

1.8. Кинетический анализ процесса восстановления гематита до магнетита

Многочисленными исследованиями установлено, что восстановление гематита до магнетита, как водородом, так и оксидом углерода сопровождается увеличением объема железорудных материалов [60–66]. Это вызывает определенный интерес к исследованию начальной стадии процесса получения железа, т. к. разбухание и разрушение окатышей затрудняет работу доменных и шахтных печей, в которых используются окатыши. Для обеспечения нормальных условий работы восстановительных печей необходимо подбирать технологические режимы получения железорудных материалов таким образом, чтобы их восстановимость, разрушаемость при низких температурах и разбухание на стадии появления металлического железа не выходили за пределы допустимых норм.

Одним из путей достижения оптимального сочетания перечисленных металлургических свойств является перенос начала восстановления гематита в область более высоких температур. Для этого при термообработке окатышей формируют шлаковые связки определенного состава и структуры. В условиях получения окатышей на конвейерной обжиговой машине можно сохранить исходный магнетит концентрата или провести частичную диссоциацию полученного при окислении гематита до вторичного магнетита.

Окатыши с гематитомангнетитовой структурой имеют высокую прочность в исходном состоянии и мало разрушаются в условиях доменной печи [67]. Полученные в работе данные позволяют предположить, что снизить разрушение окатышей при их металлизации в шахтных печах можно также путем выбора оптимального соотношения гематита и магнетита в их структуре. Однако исследований, посвященных этой проблеме, не проводилось.

В связи с тем, что в настоящее время не найдено способов получать легковосстановимые железокислотные окислованные материалы, слабо разрушающиеся в ходе восстановительно-тепловой обработки, была сделана попытка исследовать ход восстановления гематита. При этом ставилась задача изучить кинетику и механизм протекания процесса восстановления гематита с учетом влияния на него температуры и состава газовой фазы.

Главным объектом исследования служил гематит, полученный окислением порошка ольховского магнетита (Урал). Природные монокристаллы магнетита дробили и после истирания рассеивали на фракции 0–0,074; 0,074–0,1 и 0,1–0,2 мм. Каждую фракцию подвергали мокрой магнитной сепарации для возможно полного отделения пу-

стой породы. Содержание железа в монокристаллическом магнетите после его измельчения и магнитной сепарации составляло 71,29–71,79 %, что близко к теоретическому значению 72,30 %, а количество примесей не превышало 1,0 %.

Магнетит после сепарации подвергали окислительному обжигу в потоке воздуха в течение 2 ч при температуре 1000 °С. После обжига каждый из порошков истирали до исходной крупности. Характеристики состава и структуры полученных гематитовых фракций приведены в табл. 1.24. Практическое отсутствие монооксида железа свидетельствует о полном превращении магнетита в гематит. Рентгеноструктурный анализ выявил, что периоды кристаллической решетки мало отличаются от стандартных ($a = 5,029 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 13,73 \cdot 10^{-10}$ м). Просмотр гематитовых зерен под микроскопом показал их плотное строение. Отсутствие микропористости подтверждается также сравнительно невысокими значениями удельной поверхности $S_{уд}$ (табл. 1.24), определенными методом тепловой десорбции аргона. Четкая корреляция среднего диаметра частиц с величиной $S_{уд}$ также указывает, что внутренняя пористость отсутствует [68].

Для сравнения исследовали гематит (образец 2), полученный окислительным обжигом при 650 °С пирита (FeS) и пирротина (FeS₂), выделенных из хвостов мокрой магнитной сепарации Соколовско-Сарбайского комбината (ССГОК). Следующими разновидностями гематита являлись порошки, полученные термической диссоциацией синтетических сульфатов (при 500 °С) и нитратов (при 132 °С) железа (образцы 3, 4). Крупность исходных веществ Fe₂(SO₄)₃ и Fe(NO₃)₃ находилась в пределах 0,074–0,1 мм, а их характеристики, как и образца 2, приведены в табл. 1.24.

Таблица 1.24

Характеристика исследованных образцов гематита

Номер образца гематита	Параметры решетки			Содержание, %			Крупность, мм	$S_{уд} \cdot 10^{-1}$, м ² /кг
	$a \cdot 10^{10}$, м	$c \cdot 10^{10}$, м	$c/2a$	Fe _{общ}	FeO	SiO ₂		
1	5,025	13,79	1,372	68,83	0,10	0,089	0–0,074	52
				68,70	0,21	0,450	0,074–0,1	15
				68,46	0,26	0,992	0,1–0,2	13
2	4,957	13,75	1,386	65,70	0,43	3,000	0–0,074	305
							0,074–0,1	292
							0,1–0,2	290
3	4,968	13,81	1,390	69,70	< 0,5	–	0,074–0,1	329
4	4,956	13,79	1,391	70,10	< 0,5	–	0,074–0,1	1162

Различная природа синтеза гематитов не только изменяет профиль поверхности зерен, но и искажает кристаллическую решетку и микронапряжения второго рода. Это, в свою очередь, изменяет потенциал Гиббса гематитов [69] и отражается на их реакционной способности. Одним из критериев дефектности структуры оксидов железа может служить величина тока на пастовом электроде, погруженном в водно-кислотный раствор [34]. Электрохимическое поведение различных гематитов изучено с помощью угольного пастового электрода (УПЭ). Информацию об электрохимических характеристиках образцов, диспергированных в объеме угольной пасты, получали из анализа I-φ-кривых, снятых в потенциодинамическом режиме поляризации УПЭ.

Результаты исследований показали, что гематиты, полученные окислением ольховского магнетита, разложением сульфатов и нитратов железа, имеют сходную форму I-φ-кривых, аналогичную поляризационным кривым природного гематита (рис. 1.22, кр. 1, 3, 4). Поляризационные кривые кека (рис. 1.22, кр. 2) отличаются катодными ($\varphi_{m.1} = -0,2$, $\varphi_{m.2} = -0,6$ В) и анодными ($\varphi_m = -0,1$ В) пиками.

Наличие характерных сигналов на I-φ-кривых кека (образец 2) связано со значительным искажением кристаллической решетки α -Fe₂O₃. Дополнительный обжиг образца при температуре выше 800 °С приводит к стабилизации кристаллической решетки α -Fe₂O₃ (табл. 1.25) и, как следствие, к исчезновению характерных пиков на соответствующих I-φ-кривых.

Согласно данным [34] в интервале потенциалов 0,4–0,8 В величина тока определяется реакцией восстановления Fe³⁺→Fe²⁺ с переходом в раствор ионов Fe²⁺. Согласно данным рис. 1.22 способность гематита к электрохимическому восстановлению возрастает в последовательности: ольховский окисленный магнетит 1; гематит из нитратов 4; кек 2; гематит из сульфатов 3.

При катодных потенциалах отрицательнее – 0,9 В наблюдается электрохимическое восстановление гематита до металла. По величине пика анодного растворения образовавшегося металлического железа можно судить о способности гематитовых образцов к электрохимическому восстановлению. Значения максимального анодного тока окисления Fe_{мет} приведены в табл. 1.26.

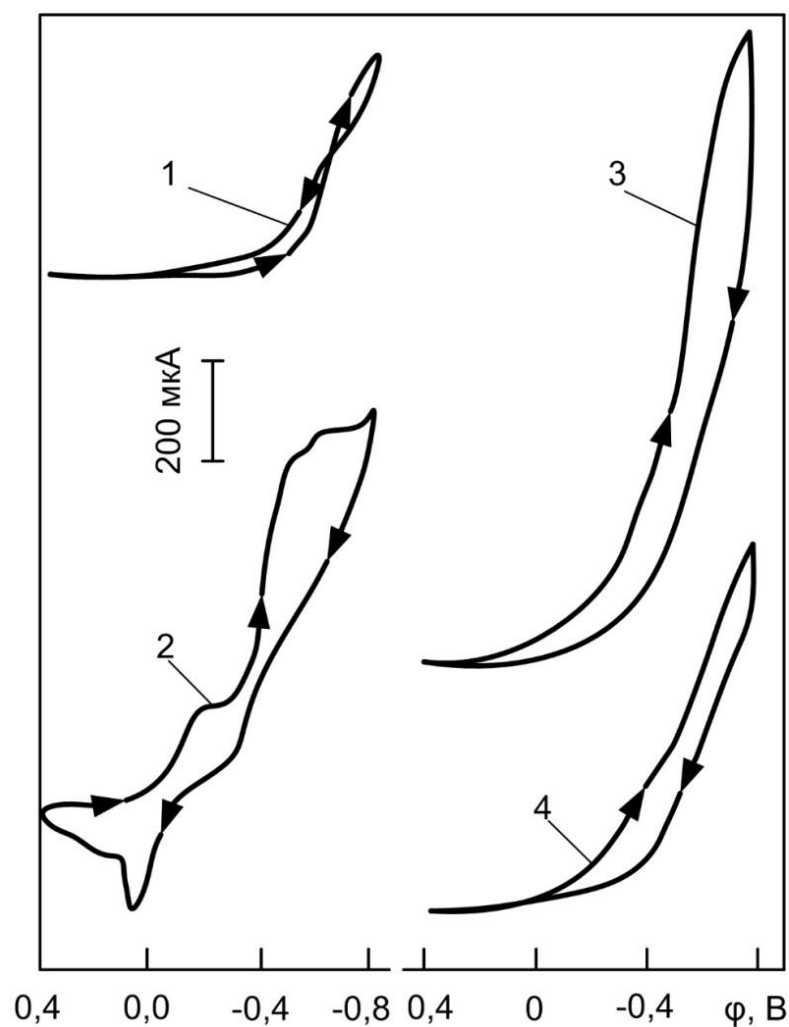


Рис. 1.22. Поляризационные кривые гематитов 1 – 4;
среда: 0,1н H₂SO₄, φ_н = 0,4В, υ = 40 мВ/с

Таблица 1.25

**Изменение кристаллической решетки кека (образец 2)
в ходе обжига при температуре выше 800 °С**

Параметры решетки	Значение параметров для образцов		
	исходного кека	кека после обжи- га при 1000 °С	гематита стандартного (по справочникам)
$a \cdot 10^{10}$, м	4,957	5,003	5,029
$c \cdot 10^{10}$, м	13,975	13,640	13,730
$c/2a$	1,386	1,360	1,360

Таблица 1.26

Величины максимального анодного тока окисления $Fe_{мет}$, полученного катодным восстановлением гематитов 1–4 при $\varphi = -1,08$ В и $0,1$ н · H_2SO_4

τ_B^* , с	Анодный ток, мА, при восстановлении гематита			
	1	2	3	4
15	—	3,0	16,1	1,6
60	4,3	12,3	—	8,1

* τ_B — время восстановления.

Вид кривых катодной и анодной поляризации совпадает с полученными в работе [34] для оксида железа Fe_2O_3 , структура которого относится к смешанному типу решеток гематита и магнетита. Причем последняя совпадает с решеткой шпинели со статическими распределёнными вакансиями в катионной подрешетке $Fe[O_{1/3}Fe_{5/3}]O_4$. Наличие в гематите переходной структуры, близкой к магнетиту, облегчает восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, что и отражается на величине катодных токов. Имеющиеся вакансии сообщают системе термодинамическую неустойчивость и обеспечивают более активное образование металлического железа. Следовательно, по величине анодного тока его растворения можно судить о степени дефектности структуры исходного оксида железа Fe_2O_3 .

Таким образом, полученные образцы гематитов различаются между собой как по величине удельной поверхности (при одной крупности), так и по концентрации дефектов. Поэтому есть все основания предполагать их различную восстановимость не только в условиях электрохимической ячейки, но и при восстановлении газом.

Исследование кинетики восстановления гематитов проводили на дериватографе ОД-102, допускающем нагрев до 1100 °С. Дериватографическим методом можно снимать кривые изменения массы, скорости изменения массы и разницы температур между исследуемым и инертным образцами. Во всех опытах поддерживалась скорость нагрева, равная 10 °С/мин ($0,16$ °С/с).

Образцами для исследования служили порошки гематитов. В качестве газа-восстановителя использовали смесь $CO-CO_2$ с разным содержанием CO . В качестве генератора оксида углерода служил металлургический кокс крупностью $1-3$ мм. Его нагревали в трубчатой электропечи до определенной температуры и над поверхностью пропускали диоксид углерода. В зависимости от температуры в газогенераторе менялось отношение CO/CO_2 в соответствии с равновесием реакции Будуара:



Контроль состава газа проводили отбором газа непосредственно из печной камеры на уровне верхнего среза тигля с порошком гематита.

Степень (α) и скорость ($d\alpha/d\tau$) восстановления оценивали по изменениям массы и скорости изменения массы пробы по формулам:

$$\alpha = \Delta G / G_{O_2}^n, \quad (1.37)$$

$$d\alpha / d\tau = d\Delta G / d\tau G_{O_2}^n, \quad (1.38)$$

где ΔG – изменение массы пробы в ходе восстановления;

$d\Delta G / d\tau$ – скорость изменения массы в ходе восстановления;

τ – время;

$G_{O_2}^n$ – количество кислорода в навеске, определяемое по формуле

$$G_{O_2}^n = \frac{(O_2)_n}{100} G, \quad (1.39)$$

где $(O_2)_n$ – содержание кислорода в навеске, %;

G – масса пробы.

Расчет содержания кислорода в пробе проводили по данным химического анализа:

$$(O_2)_n = 0,43(Fe_{\text{общ}} - 0,26FeO), \quad (1.40)$$

где $Fe_{\text{общ}}$ и FeO – содержание общего железа и монооксида железа в исходном гематите.

Изменение размера образцов в ходе восстановительно-тепловой обработки измеряли либо на dilatометрической приставке к дериватографу, либо на высокотемпературном нагревательном микроскопе МНО-2. В dilatометрической приставке одновременно записывалась и скорость изменения размера. В обоих случаях для испытаний готовились брикеты. Для дериватографа они были цилиндрические диаметром 10 и высотой 15 мм, а для микроскопа – кубические с ребром 3 мм. В цилиндрических брикетах с торца высверливалось отверстие диаметром 4 и глубиной 5 мм для термопары. При испытаниях на микроскопе термопара устанавливалась рядом с образцом.

Погрешность определения относительного изменения размера образца на дериватографе ($l_0 = 15$ мм) составляла $\pm 0,5$ %. Воспроизводимость внутри партии однородных образцов составляла 90–92 %. Погрешность измерений на микроскопе была выше (достигала ± 4 %).

Восстанавливали порошки гематита трех крупностей (0,0–0,074; 0,074–0,1 и 0,1–0,2 мм) в газовых средах, содержащих 10, 20, 30, 50 и 70 % CO в смеси с CO₂. Пример типичной дериватограммы, снятой для смеси с 50 % CO и пробы крупностью 0,074–0,1 мм, приведен на рис. 1.23, а. Зависимости степени восстановления (α) и скорости вос-

становления ($d\alpha/d\tau$) от температуры неізотермического нагрева для всех исследуемых проб и содержаний СО показаны на рис. 1.24. Степени и скорости восстановления рассчитывали по формулам (1.37)–(1.40). Изменения массы и скорости изменения массы при соответствующих температурах брали из дериватограмм.

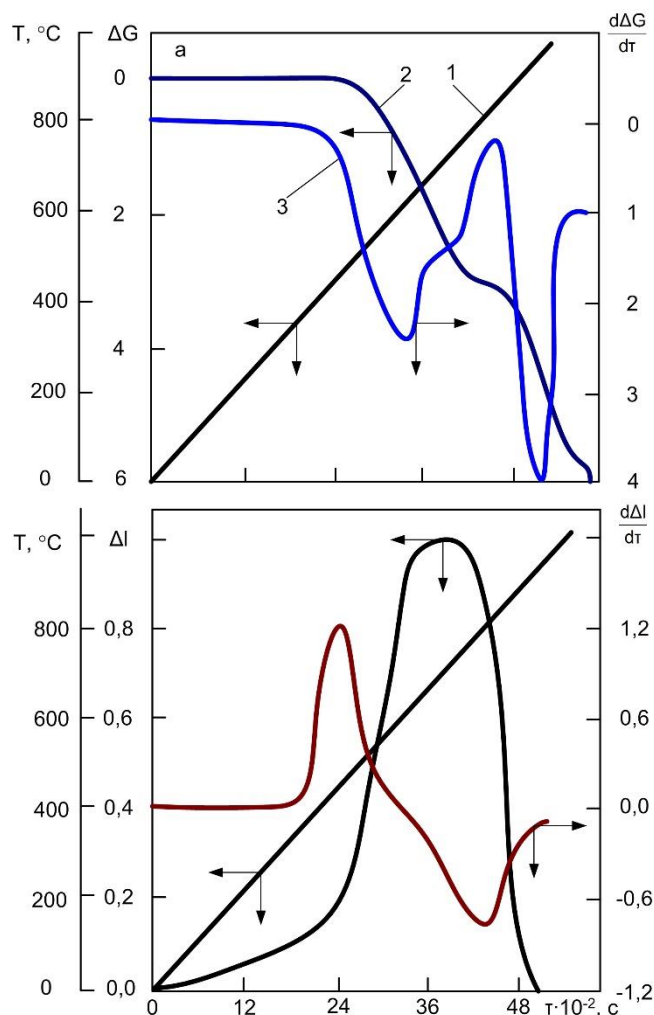


Рис. 1.23. Дериватограмма (а) и дилатограмма (б), полученные при нагреве в атмосфере с 50 % СО образцов гематита 1 крупностью 0,074–0,1 (а) и менее 0,074 мм (б):

1 – t , °C; 2 – $\Delta G \cdot 10^4$, кг; 3 – $(d\Delta G/d\tau) \cdot 10^4$, кг/с;
4 – Δl , мм; 5 – $(d\Delta l/d\tau) \cdot 10^3$, мм/с

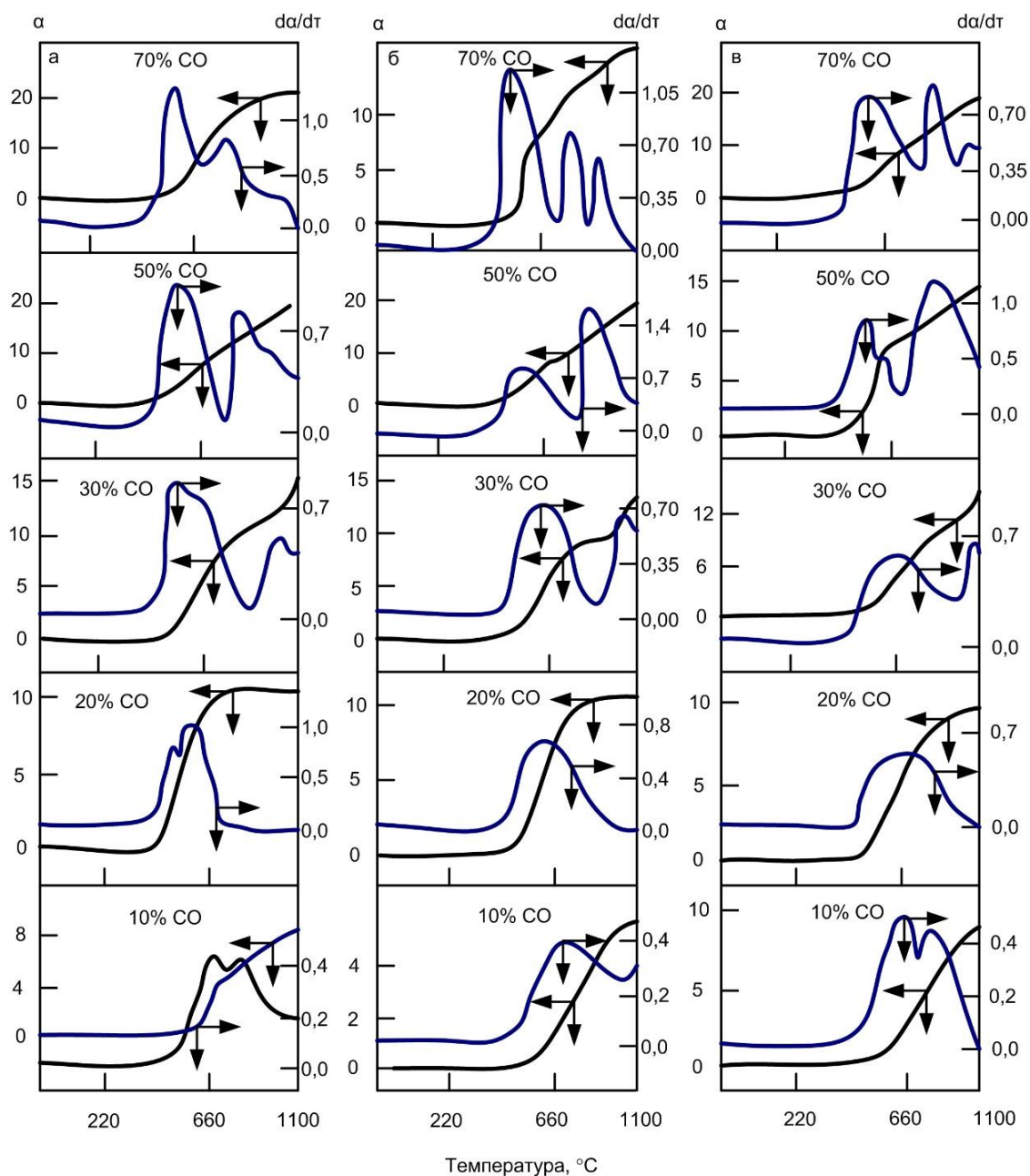


Рис. 1.24. Зависимости степени и скорости восстановления гематита 1 крупностью менее 0,074 (а), 0,074–0,1 (б) и 0,1–0,2 мм (в) от температуры и содержания в атмосфере CO:
 $1 - \alpha, \%$; $2 - (da/d\tau) \cdot 10^2, \%/c$

Приведенные данные показывают, что для всех исследуемых проб наблюдается плавное нарастание степени и скорости превращения, начиная с температуры 500 °С. При достижении степени восстановления $\alpha = 11 \%$ на кривой α – T отмечается площадка, соответствующая полной остановке процесса ($da/d\tau = 0$). Степень восстановления, равная 11 %, точно соответствует полному превращению гематита

в магнетит. При содержании оксида углерода, равном 10 и 20 %, процесс в исследуемом интервале температур (температура меньше 1100 °С) дальше не идет. При содержаниях СО, равных 30,50 и 70 %, для всех исследуемых порошков после площадки отмечается новый рост степени восстановления, свидетельствующий о появлении вюститита (см. рис. 1.23 и 1.24). Минералогический и рентгеноструктурный анализы подтверждают, что в пробках нагретых до 600–700 °С, имеется магнетит.

Характерной особенностью первого пика на кривой скорости изменения массы образца, соответствующего переходу гематита в магнетит, является его раздвоение (рис. 1.23). Температура достижения максимальной скорости практически не зависит от крупности и содержания СО в газе (табл. 1.27). Несколько большие значения температур наблюдаются только для низких значений СО.

Таблица 1.27

Зависимость температуры первого пика кривой ДТГ при восстановлении гематита 1 до магнетита от содержания СО и крупности образцов

СО, %	Температура первого пика, °С, для образцов крупностью, мм		
	0–0,074	0,074–0,1	0,1–0,2
10	670	680	660
20	600	630	660
30	580	630	660
50	580	620	570
70	575	550	550

Начало восстановления гематита в магнетит сопряжено с интенсивным разбуханием зерен (рис. 1.23, б). Для сопоставления процессов восстановления и разбухания сравним данные, представленные на рис. 1.23, а и 1.25, а. По данным дилатограмм на последней показаны относительные изменения размера образца и скорости изменения размера от температуры неізотермического нагрева.

Связь температуры максимума скорости разбухания с достигаемой при этом степенью восстановления приведена в табл. 1.28. Из таблицы видно, что независимо от содержания СО разбухание достигает максимальной скорости при степени восстановления порядка 2 %, т. е. когда магнетита практически нет. При температурах 600–700°, когда восстановление гематита до магнетита заканчивается ($\alpha \approx 11$ %), разбухание максимально $\frac{\Delta l}{l_n} \approx 6-8$ %. Дальнейшее повышение температуры приводит к спеканию образца, о чем свидетельствует уменьшение его размеров (рис. 1.23, б и 1.25, а).

Таблица 1.28

Зависимость температуры (t_m) и степени восстановления (α_m)
при достижении максимальной скорости разбухания гематита 1
крупностью 0–0,074 мм от содержания CO

CO, %	t_m , °C	α_m , %
10	650	1,8
20	560	3,3
30	520	2,0
50	500	2,0
70	500	2,0

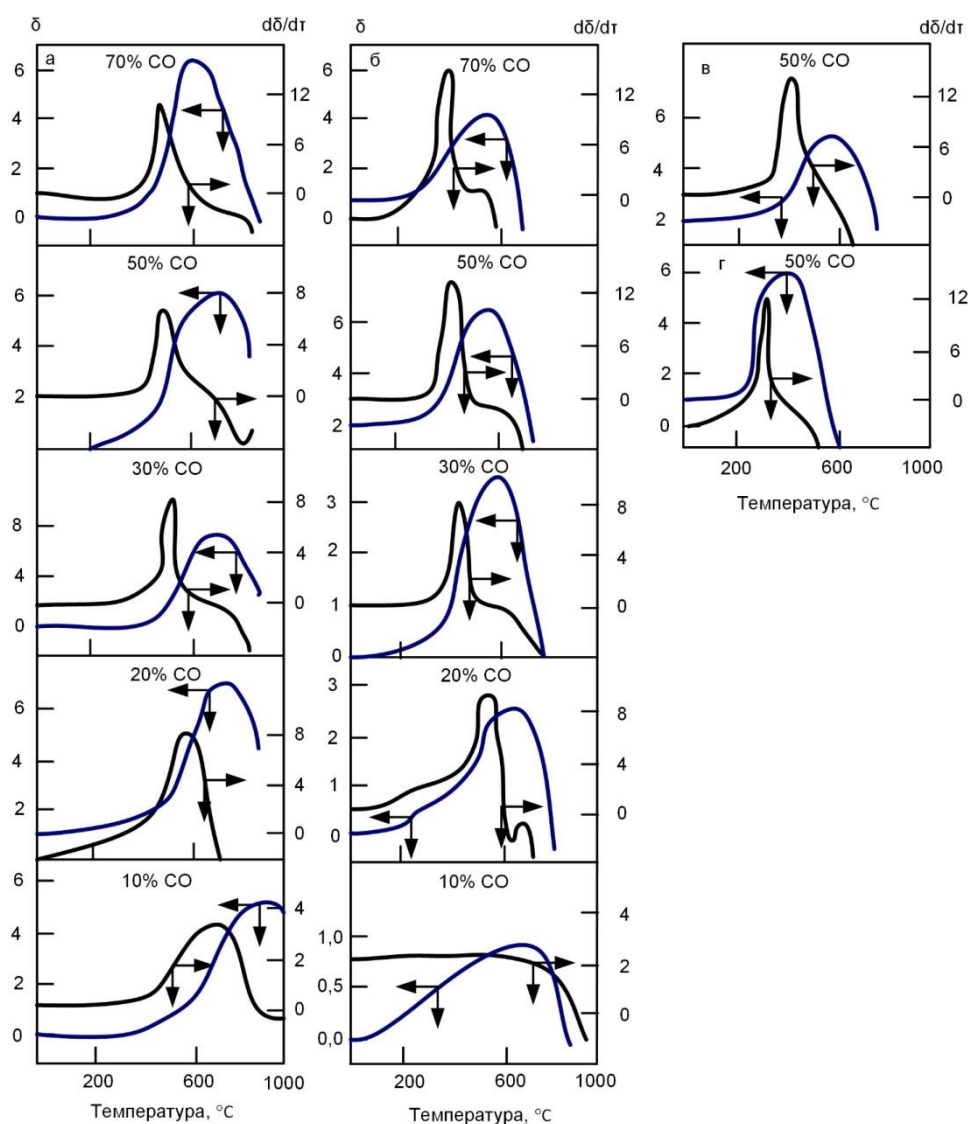


Рис. 1.25. Влияние температуры и состава атмосферы при нагреве со скоростью 0,17 °C/с на изменение размера и скорости изменения размера образцов гематита 1 (а), крупность менее 0,074 мм; 2 (б) крупность 0,074–0,1 мм, 3 (в) крупность 0,074–0,1 мм и 4 (г) крупность 0,074–0,1 мм:

1 – δ , %; 2 – $(d\delta/d\tau) \cdot 10^3$, %/с

Отличительной особенностью образцов из гематита 1 является практическое отсутствие связи между максимальной величиной разбухания и содержанием CO в атмосфере (рис. 1.26). В то же время количество магнетита в пробах, восстанавливаемых при 10 % CO, в момент достижения максимального разбухания меньше, чем при содержании 30–70 % CO (соответственно 70 и 100 % CO).

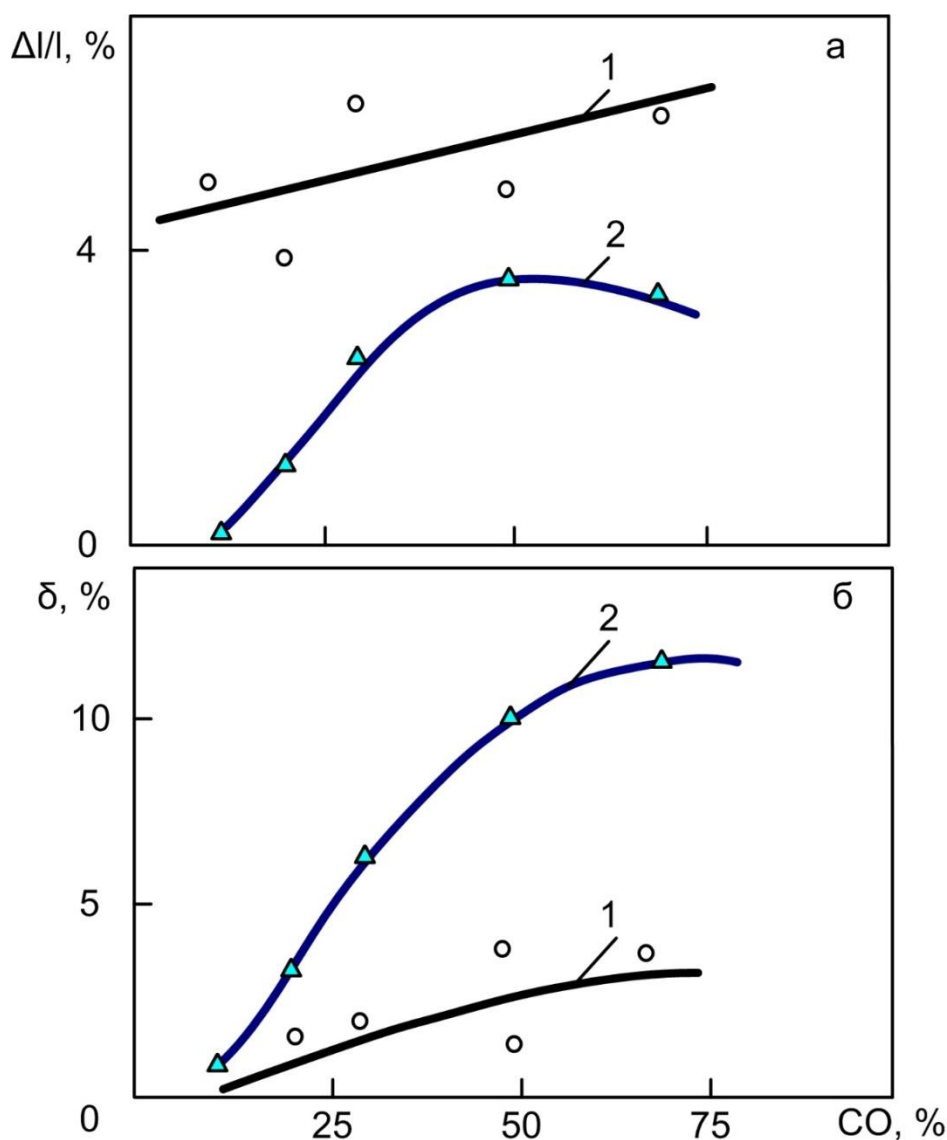


Рис. 1.26. Влияние состава атмосферы при нагреве на величины максимального разбухания (а) и спекания (б) образцов гематитов 1 и 2

Для проведения кинетического анализа, позволяющего объяснить описанные закономерности, необходимы сведения о минералогических особенностях процесса замещения гематита магнетитом.

Для минералогического анализа восстановления гематита из ольховского магнетита порошки нагревали в дериватографе до определенных температур при содержании в газе 10 и 30 % CO, а затем охлаждали в той же атмосфере. Часть материала поступала на рентгеновский анализ, а часть на микроскопический. Результаты качественного просмотра и расчетов параметров кристаллической решетки гематита и вновь образующегося магнетита приведены в табл. 1.29. Видно, что по мере развития процесса период a гематита уменьшается, а отношение $c/2a$ достигает 1,415. Столь высокие величины характерны для дефектных решеток гематитов, полученных низкотемпературным синтезом (см. табл. 1.24). О нарушениях в решетке гематита косвенно можно судить и по интенсивному разбуханию в самом начале процесса перехода гематита в магнетит (см. табл. 1.28).

Частично восстановленные зерна имеют четко выраженную зональную структуру: с поверхности – магнетит, а внутри – гематит. Обе фазы имеют широко развитую систему микропор, трещиноватости практически нет. Следует заметить, что характер замещения гематита магнетитом при низких (500, 600 °C) и высоких (700, 800 °C) температурах несколько различается. В первом случае преимущественно восстанавливаются дефектные участки, сопряженные с плоскостями спайности и отдельности монокристаллов, а во втором – вся поверхность зерна.

Отмеченное протекание процесса по закону сжимающейся сферы может иметь место как при замедленной диффузии газообразных восстановителей через слой магнетита, так и при медленной реакции на границе фаз [69]. В связи с этим, для количественного анализа описания степени превращения гематита в магнетит в неизотермическом режиме были проверены соответствующие уравнения.

Таблица 1.29

Влияние температуры нагрева образцов гематита 1 в токе газа, содержащего 10 % CO, на параметры кристаллической решетки и структуру зерен

$t, ^\circ\text{C}$	Гематит			Магнетит	Характеристика структуры зерен
	$a \cdot 10^{10}, \text{м}$	$c \cdot 10^{10}, \text{м}$	$c/2a$	$a \cdot 10^{10}, \text{м}$	
20	5,025	1,79	1,372	–	Плотные, однородные зерна гематита
620	4,982	13,81	1,385	–	На поверхности гематитовых зерен в участках с нарушенной структурой появляется магнетит
700	4,956	13,78	1,390	8,412	Мелкие зерна гематита восстановлены полностью
800	4,869	13,78	1,415	8,412	Крупные зерна окружены магнетитовой каймой.

При математическом описании перехода гематита 1 в магнетит в неизотермическом режиме использовали уравнения, приведенные в работе [34] для изотермических условий:

$$\left[1 - (1 - R)^{1/3}\right]^2 = k_1 \tau, \quad (1.41)$$

$$\left[1 - (1 - R)^{1/3}\right] = k_2 \tau, \quad (1.42)$$

$$K_i = A_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (1.43)$$

где R – степень превращения, связанная со степенью восстановления:
 $R = 8,8 \alpha$; $A_{0,i}$ и E_i – константы.

Уравнение (1.41) выведено из предположения замедленной диффузии газа – восстановителя через сферический слой продукта. Уравнение (1.42) получено для медленной химической реакции на сферической границе раздела фаз.

Для использования соотношений (1.41)–(1.43) в условиях неизотермического нагрева допустим, что в течение бесконечно малого промежутка времени температура не меняется. Для описания зависимости степени превращения от времени в этом случае достаточно продифференцировать уравнения (1.41) и (1.42) при постоянной температуре. Для неизотермического описания процесса необходимо вновь проинтегрировать полученные выражения, но при этом уже считать температуру линейной функцией времени:

$$T = 293 + a\tau,$$

где a – скорость нагрева.

Проводя указанные операции по методике, изложенной в [70], получим конечные выражения для неизотермического режима:

$$\left[1 - (1 - R)^{1/3}\right]^2 \approx \frac{A_{0,1}RT^2}{E_1 a} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_1}\right), \quad (1.41, a)$$

$$1 - (1 - R)^{1/3} \approx \frac{A_{0,2}RT^2}{E_2 a} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_2}\right), \quad (1.42, a)$$

Если учесть, что для пирометаллургических реакций значение E , как правило, много больше RT , то соотношения (1.41, а) и (1.42, б) упростятся.

После логарифмирования и некоторых преобразований они примут вид

$$\lg \frac{[1 - (1 - R)^{1/3}]^2}{T^2} = \lg \frac{A_{0,1}RT^2}{E_1 a} - \frac{E_1}{2,3RT}, \quad (1.41, б)$$

$$\lg \frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{A_{0,2}RT^2}{E_2 a} - \frac{E_2}{2,3RT}. \quad (1.42, б)$$

Из соотношений (1.41, б) и (1.42, б) следует, что зависимости в координатах $\lg \frac{[1 - (1 - R)^{1/3}]^2}{T^2}$, $1/T$ и $\lg \frac{1 - (1 - R)^{1/3}}{T^2}$, $1/T$ линейны, если экспериментальные термогравиметрические кривые им подчиняются. Для проверки из дериватограмм (см. рис. 1.24) по формуле (1.37) рассчитывали α и находили значения функций в левой части уравнений (1.41, б) и (1.42, б). По соответствующим значениям температур находили для каждого значения α величину $1/T$. Затем с помощью ЭВМ описывали полученные точки уравнением прямой:

$$y_i = C + Bx,$$

где x принимает значения соответствующих функций в левой части уравнения (1.41, б) и (1.42, б):

$$C = \lg \frac{A_{0,i}R}{E_i a}, \quad (1.44)$$

$$B = \frac{E_i}{2,3R}, \quad (1.45)$$

$$X = \frac{1}{T}.$$

Зная величины C и B , можно по уравнениям (1.44) и (1.45) найти кинетические константы $A_{0,i}$ и E_i . Были рассчитаны коэффициенты корреляции, показывающие степень соответствия экспериментальных данных прямой линии для уравнения (1.41, б), а также определена среднеквадратичная ошибка при непосредственном описании опытной зависимости степени восстановления от температуры уравнением

$$(1 - R) = 1 - T \left(\frac{A_{0,1}RT}{\alpha E_1} \right)^{0,5} \exp \left(- \frac{E_1}{2,3RT} \right),$$

полученным при решении (1.41, б) относительно $(1 - \alpha)$. Аналогичные результаты имеются для уравнения (1.42, б).

Уравнения сжимающейся сферы типа (1.41) и (1.42) хорошо описывают процесс восстановления гематита до магнетита. Средний коэффициент корреляции 0,88, среднеквадратичная ошибка не превышает 3 %. Однако из этих данных трудно сделать заключение о механизме и режиме реакции, т. к. диффузионные (1.41) и кинетические (1.42) уравнения дают сходные результаты. Для более определенного суждения о кинетике и механизме реакции необходимо анализировать связь удельных скоростей гетерогенных реакций с параметрами, изменяемыми в эксперименте.

Проведен анализ удельных скоростей реакции перехода гематита 1 в магнетит. Принимая частицы исходного гематита близкими к сферическим и допуская, что реакция идет только на границе раздела фаз, нетрудно показать [16], что радиус (r) и скорость сжатия невосстановленного ядра (v_r) связаны со степенью и скоростью восстановления выражениями

$$r = r_0(1 - m\alpha)^{1/3},$$

$$\frac{dr}{d\tau} = v_r = \frac{r_0}{3}(1 - m\alpha)^{-2/3} m \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (1.46)$$

где r – радиус невосстановленного ядра; r_0 – исходный радиус частицы;

$$m = \frac{C_{O_2}^r}{(C_{O_2}^r - C_{O_2}^M)}, \quad (1.47)$$

где $C_{O_2}^r$, $C_{O_2}^M$ – концентрация кислорода в стехиометрических гематите и магнетите.

Для системы реальных зерен, форма которых отклоняется от идеальной сферы, удобно использовать среднестатистическое зерно, радиус которого связан с удельными поверхностью и объемом исходного гематита:

$$r_0 = \frac{3\rho}{S_{уд}}, \quad (1.48)$$

где ρ – удельный объем гематита.

С учетом соотношений (1.47–1.48) уравнение (1.46) примет вид

$$\frac{dr}{d\tau} = v_r = \frac{\rho}{S_{уд}} (1 - m\alpha)^{-2/3} \frac{C_{O_2}^r}{C_{O_2}^r - C_{O_2}^M} \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Для вычисления удельной скорости восстановления, т. е. скорости, приходящейся на единицу реагирующей поверхности, примем, что за бесконечно малый промежуток времени dt прирост объема восстановленной части составит

$$dV = \Psi \pi r_{\text{я}} dr,$$

где $r_{\text{я}}$ – радиус невосстановленной части.

Прирост объема в единицу времени равен

$$\frac{dV}{d\tau} = 4\Psi\pi r_{\text{я}} \frac{dr}{d\tau}.$$

Количество кислорода, отнятое в восстановительном слое в единицу времени составит

$$\frac{dV}{d\tau} (C_{O_2}^{\text{г}} - C_{O_2}^{\text{м}}) = 4\pi r_{\text{я}} \frac{dr}{d\tau} (C_{O_2}^{\text{г}} - C_{O_2}^{\text{м}}). \quad (1.49)$$

Удельная скорость химической реакции $u_{\text{уд}}$, равная количеству отнятого кислорода в единицу времени с единицы поверхности, равна

$$u_{\text{уд}} = \frac{dV}{d\tau} \frac{(C_{O_2}^{\text{г}} - C_{O_2}^{\text{м}})}{4\pi r_{\text{я}}}.$$

Для перехода от объемной концентрации кислорода в гематите к массовой использовали соотношение

$$C_{O_2}^{\text{г}} = (O_2)^{\text{г}} \rho^{-1}. \quad (1.50)$$

С учетом соотношений (1.49) и (1.50)

$$u_{\text{уд}} = \frac{\rho}{s_{\text{уд}}} (1 - m\alpha)^{-2/3} C_{O_2}^{\text{г}} \frac{d\alpha}{d\tau}.$$

Запишем конечное выражение для удельной скорости $u_{\text{уд}}$, % / (м² · с), восстановления гематита до магнетита:

$$u_{\text{уд}} = \frac{(1-9\alpha)^{-2/3}}{s_{\text{уд}}} 30 \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (1.51)$$

Анализ формулы (1.51) показал, что расчет $u_{\text{уд}}$ можно вести непосредственно по данным дериватограмм, определяя величины α и $d\alpha/d\tau$ при определенной температуре. Из этого следует, что удельная скорость восстановления не зависит от степени превращения, а определяется только природой реагирующего вещества и условиями протекания реакций (давлением реагентов, температурной и т. п.). Анализ влияния этих параметров необходим для понимания механизма реакции.

В работе рассчитаны значения $u_{\text{уд}}$ для всех испытуемых фракций гематита 1 в интервале содержаний СО = 10–70 % для двух температур: 550, 700 °С. Первая соответствует начальной стадии процесса, когда еще не образовалось сплошного магнетитового кольца вокруг гематитовых зерен, а вторая – конечной, когда кольцо есть. Результаты расчета показаны на рис. 1.27 в виде зависимостей удельной

скорости восстановления гематита от содержания СО в атмосфере. Зависимости для мелкой фракции наименее характерны, т. к. при больших содержаниях СО начинаются спекание пробы и снижение $v_{уд}$ при СО = 70 %, что связано с затрудненным доступом восстановителя в слой. Для средней и тем более крупной фракции не наблюдалось спекания в области температур 550 °С во всем изученном диапазоне концентраций оксида углерода в атмосфере (см. рис. 1.25), поэтому удельные скорости восстановления отражают ход процесса непосредственно на рудных зернах.

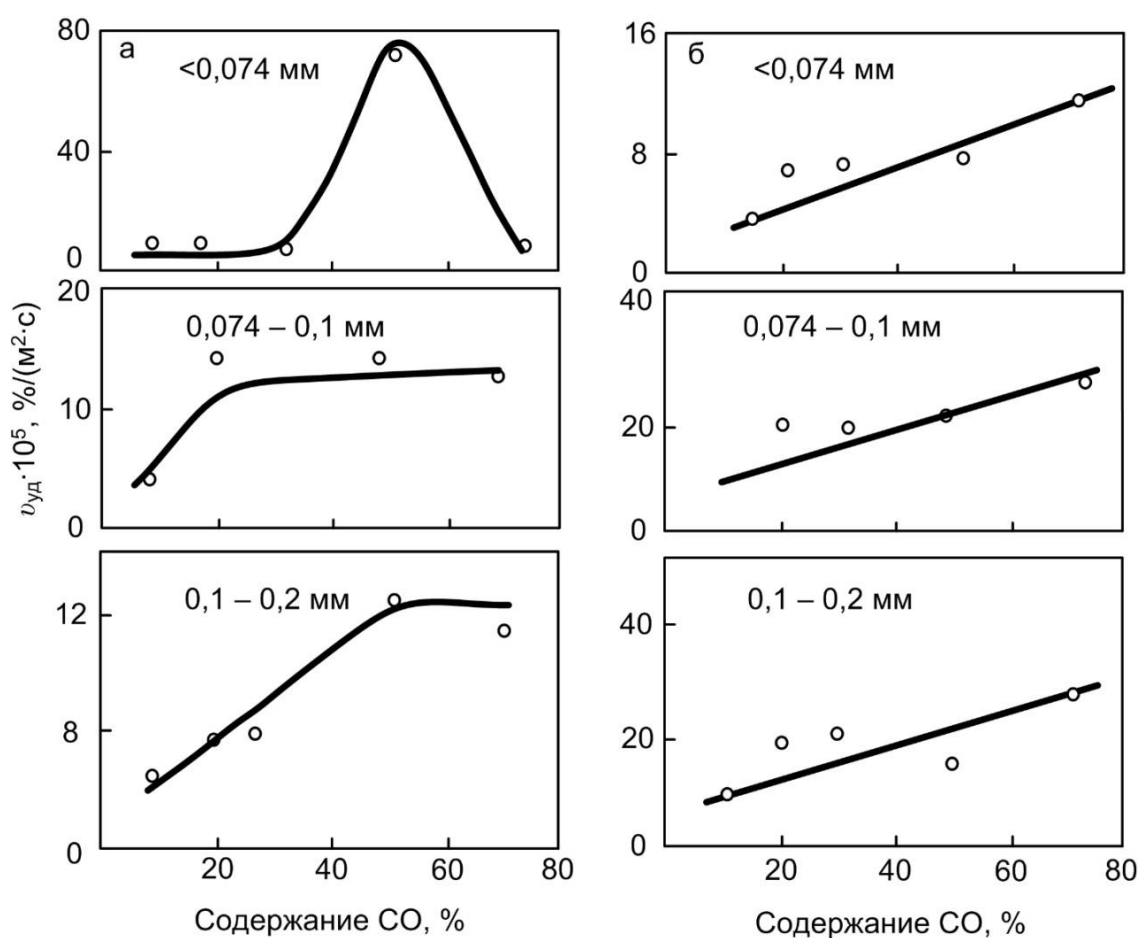


Рис. 1.27. Зависимости удельной скорости изменения содержания гематита при его восстановлении до магнетита от содержания в атмосфере СО и крупности материалов (цифры у кривых, мм):
а – гематит 1, 550 °С; б – то же, 700 °С; в – гематит 2, 420 °С

В сравнительно широком диапазоне содержания СО (20–70 % для фракции 0,074–0,1 мм и 50–70 % для фракции 0,1–0,2 мм) отмечается независимость удельной скорости от концентрации при температуре 550 °С. При более высокой температуре скорость восстановления линейно растет с концентрацией СО для всех проб (первый порядок реакции). Аномальное отсутствие зависимости $u_{уд}$ от концентрации восстановителя невозможно объяснить в рамках обычных представлений о скорости топохимических реакций и требует специального анализа.

Обобщая результаты кинетических и структурных изменений при восстановлении гематита 1 до магнетита, констатируем следующее:

- начало восстановления отмечается при температурах 500–520 °С;
- на начальной стадии процесса (степень превращения менее 20 %) имеет место наиболее активное разбухание зерен, которое достигает 50–70 % своего максимального значения;
- изменение скорости восстановления гематита до магнетита со временем (или температурой) неизотермического нагрева имеет излом в области температур 700–750 °С; минералогический анализ зафиксировал при этом переход к сплошному образованию магнетитового кольца вокруг гематитовых зерен; при более низких температурах реагировали только отдельные участки гематита;
- связь величины удельной скорости восстановления на начальном этапе с содержанием СО и крупностью выражена слабо; при высоких степенях превращения гематита в магнетит (50 %) удельная скорость растет с увеличением содержания СО линейно;
- структура частично восстановленных зерен зональна; магнетитовая оболочка и гематитовое ядро имеют микропористую, губчатую структуру; трещин вблизи реакционной поверхности не обнаружено;
- связь степени превращения со временем описывается уравнением сжимающейся сферы.

1.9. Влияние температуры и состава газа на кинетику обжига окатышей

Качество железорудных окатышей связано с комплексом физико-химических превращений, которые происходят в условиях изменения температуры и состава газовой фазы. Изучению влияния этих факторов на процессы окисления и декарбонизации железорудных окатышей при их окислительном обжиге и посвящены материалы этого раздела.

Объектом исследования служили офлюсованные ($\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$) и неофлюсованные ($\text{CaO/SiO}_2 = 0,3$) окатыши из соколовско-сарбайского концентрата с общим содержанием железа 63–67 %. Сырые окатыши из тщательно перемешенной шихты (91 % концентрата, 8 % известняка, 1 % бентонита) готовили на чашевом грануляторе диаметром 1000 мм. Ниже приведен усредненный химический состав исследуемых окатышей (табл. 1.30).

Таблица 1.30

Химический состав железорудных окатышей

Тип окатышей	Содержание, %							
	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	S	Al ₂ O ₃
Офлюсованные	63,5	62,0	26,3	4,53	5,37	0,58	0,37	0,85
Неофлюсованные	66,8	62,7	29,2	5,10	1,53	0,45	–	0,71

Опыты проводили на установке, состоящей из кварцевой трубки диаметром 25 мм с намотанной на ее поверхность спиралью из сплава «2». Температуру среды измеряли платинородий-платиновой термопарой. Исследуемый образец диаметром 14 мм и массой порядка 4 г подвешивали на платиновой проволоке к аналитическим демпферным весам типа АДВ-200 М, фиксирующим изменение массы образца, находящегося в потоке газа.

Расход газа (6 л/мин) соответствовал приведенной скорости фильтрации, равной $0,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. При этих условиях число Рейнольдса $Re = 70\text{--}85$, а коэффициент теплоотдачи конвекцией α_k , вычисленный по методике, описанной в работе [71], не превышал $5,82\text{--}6,98 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Следовательно, окатыш нагревался преимущественно за счет излучения. Коэффициент теплоотдачи излучением $\alpha_{\text{л}} = 700\text{--}750 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Опыты проводили в условиях как изменяющейся, так и постоянной температуры рабочего пространства печи со скоростью нагрева окатышей около $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в первом случае и $300\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ во втором.

В первой серии опытов окатыш нагревали вместе с печью до заданной температуры, во второй – сначала нагревали до заданной температуры печи, а затем помещали в нее окатыш. В первом случае продолжительность опытов была обусловлена конечной температурой образца, во втором – выдержкой при конечной температуре, необходимой для достижения постоянства массы окатыша. Продолжительность нагрева образца во второй серии опытов находили расчетным путем, используя для этой цели графики [72], относящиеся к нагреву (охлаждению) шара при граничных условиях третьего рода. Согласно расчету, время нагрева центра образца составляло $1,0\text{--}2,7 \text{ мин}$ и не превышало 3–5 % от общей продолжительности опыта (табл. 1.31).

Таблица 1.31

**Определение времени нагрева центра образцов в зависимости
от температуры, продолжительности опыта и рассчитанных
значений критериев теплообмена**

Температура, °С	Временные параметры		Значения критериев теплообмена		
	Продолжи- тельность опыта, мин	Время нагрева центра об- разца, мин	Критерий Фурье $ Fo = \frac{\alpha \tau}{R^2}$	Критерий Био $ Bi = \frac{\alpha R}{\lambda}$	Критерий Рейнольдса $ Re = \frac{wd}{\nu}$
800	60–80	2,7	1,00	4,4	84
900	40	2,0	0,75	5,7	79
1000	30	1,3	0,65	7,3	75
1100	20	1,0	0,50	7,7	71

Установлено, что характер кинетических кривых в первой и второй сериях опытов различен (рис. 1.28). Так, при $v_t = 30^\circ\text{C}/\text{мин}$ (кривая 1) в окатыше происходит удаление гидратной влаги, окисление сульфидов с частичным удалением серы, окисление магнетита и, наконец, разложение карбонатов. При $v_t = 1100^\circ\text{C}/\text{мин}$ (кривая 2) процессы разложения карбонатов предшествуют окислению магнетита. Уменьшение массы окатыша в течение первых минут составило 4 % или 16 г. При содержании в исходном образце 8,9 % CaCO_3 масса диоксида углерода составила 0,156 г.

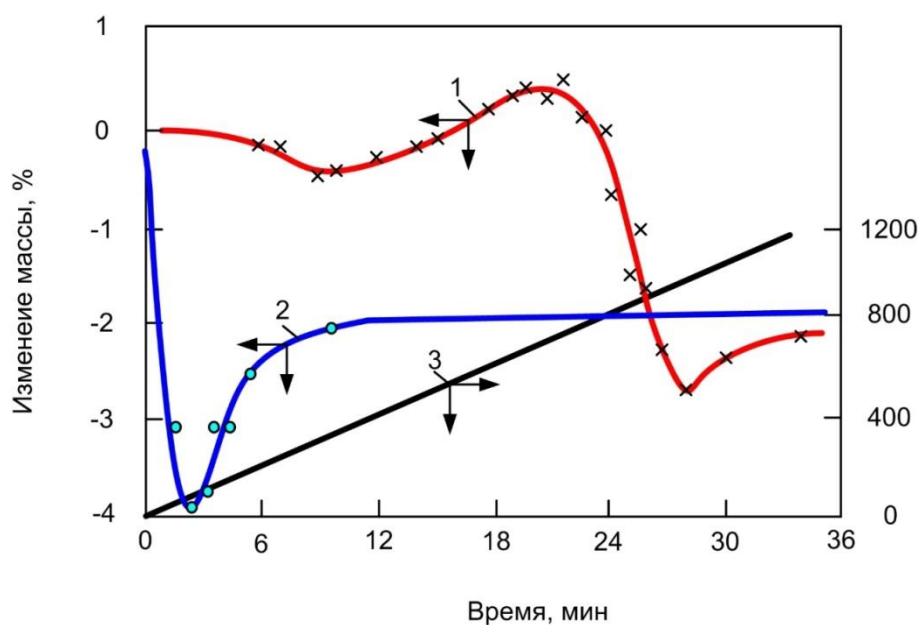


Рис. 1.28. Изменение массы офлюсованных окатышей
в процессе их обжига в токе воздуха при скорости нагрева $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ (1)
по кривой 3 и $1100^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой
при данной температуре (2)

Время завершения процессов, связанных с изменением массы, при скоростях нагрева образца 30 и 1100 °C/мин различно, и составляет соответственно 34 и 12 мин. Под завершенностью процесса в данном случае понималась лишь стабилизация массы образца в условиях дальнейшего повышения температуры и времени его обработки без учета других явлений, играющих также свою роль в упрочнении материала. Вместе с тем, конечное изменение массы при различных скоростях нагрева примерно одинаково (2,0–2,2 %).

Таким образом, скорость нагрева образца до одинаковой конечной температуры не оказывает существенного влияния на общее изменение массы, связанное с процессами десульфурации, окисления и декарбонизации. Пользуясь полученными данными, можно определять время завершения процессов окисления и декарбонизации при заданной скорости нагрева окатышей.

В интервале температур 300–400 °C образцы теряют 0,2–0,4 % своей массы (рис. 1.29) вследствие удаления гидратной влаги и частичной десульфурации [39].

При нагреве окатышей до 600 °C процессы окисления компенсируют потерю массы, и кривые пересекают ось абсцисс. С дальнейшим повышением температуры масса неофлюсованных образцов непрерывно возрастает (кривые 1, 2), в то время, как масса офлюсованных окатышей, начиная с температуры 750 °C, резко уменьшается (кривые 3, 4) вследствие разложения карбоната кальция. Начиная с 930 °C, становится заметным дальнейший прирост массы офлюсованных окатышей, связанный с окислением остаточного магнетита. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее [30].

Из рис. 1.29 видно также, что повышение содержания кислорода в газовой фазе оказывает заметное влияние на продолжительность и степень завершенности рассматриваемых процессов. Еще нагляднее это иллюстрируется результатами второй серии опытов (рис. 1.30), в которой при разном содержании кислорода в газе (0–44 %) продолжительность и степень завершенности этих процессов также различны. При этом время, соответствующее уменьшению массы офлюсованного окатыша, примерно одинаково (3–4 мин), а скорость уменьшения массы образцов при разном содержании кислорода почти одна и та же.

Увеличение содержания кислорода обуславливает более раннее развитие окисления магнетита, что находит отражение в меньшей потере массы образца и практически не влияет на скорость разложения карбонатов. Через 3–4 мин от начала опыта преобладающими становятся окислительные процессы и при содержании в газе 11–44 % O₂ конечное изменение массы окатышей (кривые 1 и 2) практически оди-

наково и равно 1,9 %. При отсутствии кислорода в газе разложение карбоната заканчивается на четвертой минуте. Совместное рассмотрение зависимости продолжительности процессов и степени их завершенности от содержания кислорода в газовой фазе (рис. 1.31, *a* и *в*) позволяет сделать ряд выводов.

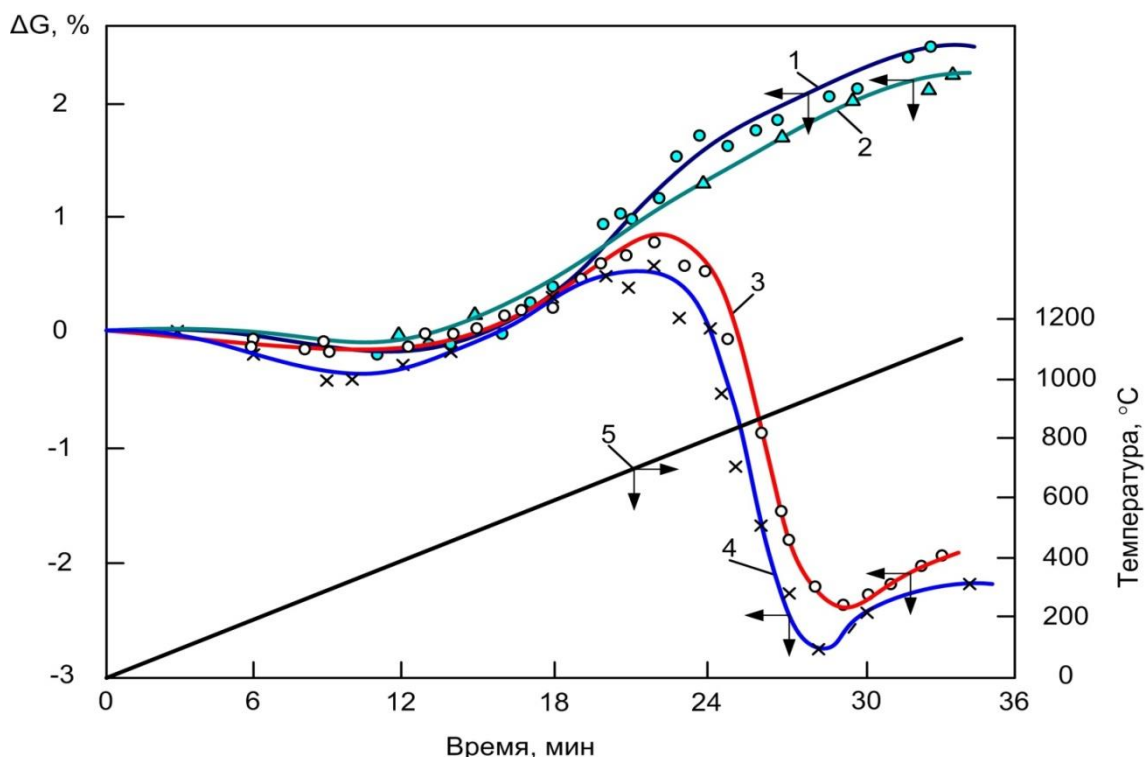


Рис. 1.29. Изменение массы неофлюсованных (1, 2) и офлюсованных (3, 4) окатышей при обжиге их в токе газа с содержанием кислорода 40–44 % (1, 3) и 21 % (2, 4). Нагрев осуществляется по кривой 5 со скоростью 30 °C/мин

Высокая степень завершенности процессов окисления магнетита может быть получена при содержании кислорода в газовой фазе не менее 10 %. Очевидно, оптимальным вариантом обработки окатышей при температуре до 1100 °C явилась бы подача в качестве теплоносителя атмосферного воздуха.

На продолжительность процессов окисления и декарбонизации влияет также температура обработки окатышей. С увеличением последней вполне закономерно сокращается время достижения постоянной массы образцов.

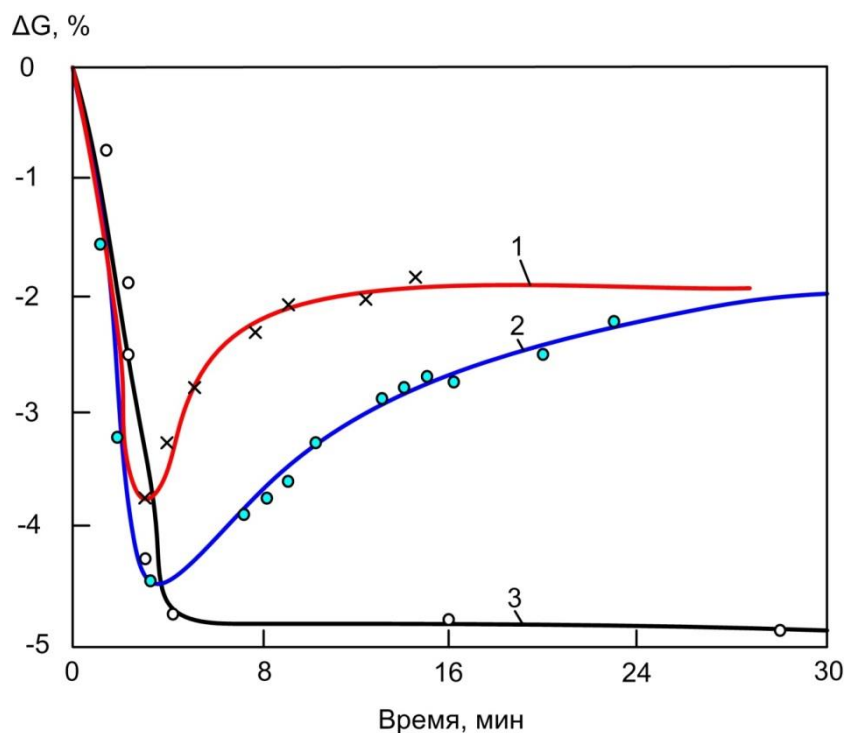


Рис. 1.30. Изменение массы офлюсованных окатышей при обжиге в различных атмосферах при температуре 1000 °С:
 1 – воздух, обогащенный кислородом до 40–44 %;
 2 – смесь газов (11 % O_2 ; 6 % CO_2 ; 83 % N_2); 3 – чистый гелий

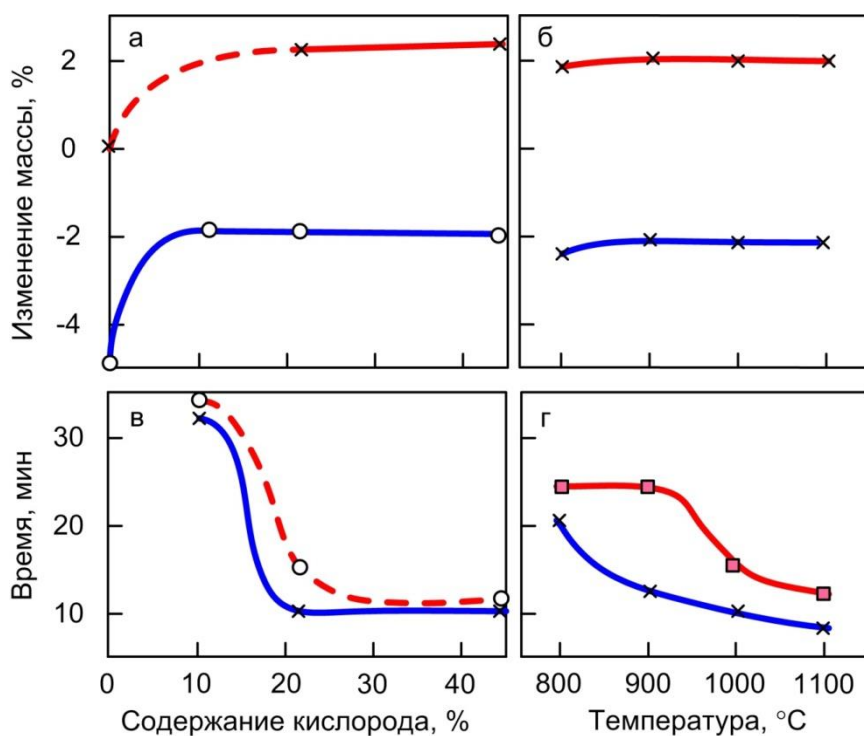


Рис. 1.31. Влияние содержания кислорода и температуры газа на изменение массы и продолжительность процессов обжига неофлюсованных (1) и офлюсованных (2) окатышей:
 а, в – при $t_f = 1000$ °С; б, г – при содержании в газе 21 % O_2

При обжиге окатышей в промышленных условиях с использованием рециркулируемых потоков газа неизбежно понижение содержания кислорода в газе до 17–18 % и ниже [36]. В этом случае для повышения степени окисления окатышей желательно увеличение продолжительности их пребывания при температуре обжига. Недостаток времени может быть компенсирован некоторым повышением температуры, что особенно важно для нижних участков слоя окатышей на конвейерных машинах, когда обжиг завершается в зоне рекуперации.

1.10. Процессы десульфурации при обжиге железорудных окатышей

Анализ работ [31, 67, 74–78], посвященных вопросам десульфурации железорудных окатышей, использование их результатов и результатов проведенного термодинамического анализа возможных реакций, позволили представить основные химические реакции соединений серы при обжиге окатышей. Все реакции, протекающие в процессе десульфурации окатышей, можно разделить на четыре группы: диссоциация сульфидов, их окисление, образование сульфатов и их диссоциация.

Литературные сведения о кинетике десульфурации окатышей относятся только к изотермическому нагреву и имеют ограниченную область применения. С целью восполнить этот пробел в данной работе изучена кинетика десульфурации неофлюсованных соколовско-сарбайских и костомукшских окатышей с различным содержанием исходной серы в концентрате (табл. 1.32) при неизотермическом нагреве (при переменной температуре окружающей среды).

Методика проведения опытов заключалась в нагреве с постоянной скоростью (50–70 °C/мин) навесок окатышей до заданной температуры в потоке воздуха (0,15 м/с) и с последующим охлаждением в воде. Химическим анализом определялось остаточное содержание серы в исследуемых окатышах. Процесс десульфурации изучали при различных скоростях нагрева и основности окатышей.

Кинетические кривые изменения содержания серы в неофлюсованных окатышах приведены на рис. 1.32, из которых следует, что выгорание серы происходит пропорционально росту температуры. При этом отсутствует какое-либо принципиальное различие в ходе кривых с увеличением температуры нагрева для окатышей разного химического состава.

Таблица 1.32

Химический состав окатышей

Тип окатышей	Содержание, %					
	Fe _{общ}	FeO	S _{общ}	SiO ₂	CaO	$\frac{CaO}{SiO_2}$
ССГОК	66,8	28,4	0,19	3,44	1,32	0,38
	63,4	26,3	0,53	4,86	0,68	0,15
	65,2	27,8	0,75	3,79	1,23	0,32
	63,8	27,1	0,35	3,54	3,12	0,88
	63,2	27,1	0,16	3,24	4,03	1,24
	62,5	25,4	0,47	4,50	5,70	1,27
	61,8	26,3	0,75	3,67	4,61	1,25
КостГОК	65,4	28,9	0,28	8,44	0,70	0,08
	65,7	29,8	0,50	7,95	0,19	0,02
	61,1	28,1	0,35	7,57	3,89	0,51
	60,9	27,8	0,53	7,69	4,02	0,52
	56,3	25,2	0,37	7,12	8,71	1,22
	56,8	25,4	0,56	7,05	8,80	1,25

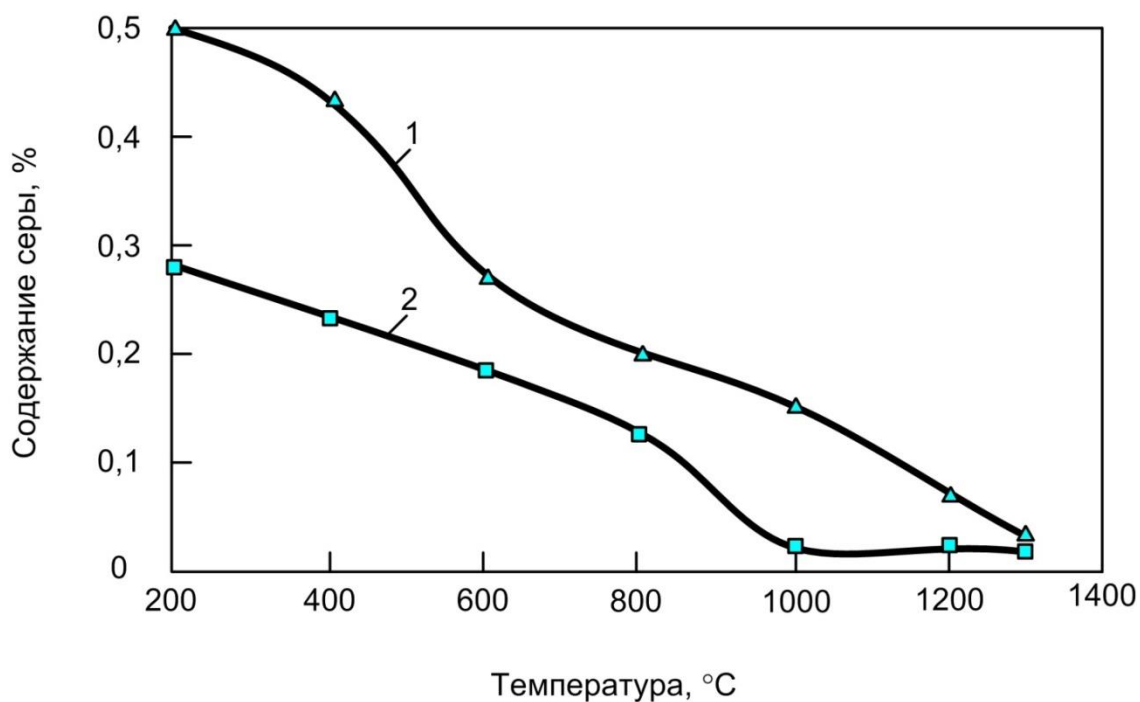


Рис. 1.32. Изменение содержания серы в неофлюсованных окатышах с различным содержанием исходной серы при нагреве с постоянной скоростью:
 1 – окатыши ССГОКа; 2 – окатыши КостГОКа

При температурах выше 1100 °С содержание остаточной серы составляет не более 0,07 %. Степень десульфурации соколовско-сарбайских окатышей при температурах выше 300 °С несколько ниже, чем костомукшских, что связано с более высоким содержанием в них исходного оксида кальция и незначительным развитием процесса сульфатизации. Изменение степени десульфурации офлюсованных окатышей при нагреве отражает механизм процесса выгорания серы, обусловленный окислением сульфидов и удалением серы в виде оксидов SO_2 и SO_3 .

Ход кинетических кривых офлюсованных окатышей выражает иной механизм процесса десульфурации, связанный с образованием и диссоциацией сульфатов. В зависимости от температуры процесс десульфурации разделяется на три области (рис. 1.33 и 1.34): низкотемпературную (до 600 °С), среднетемпературную (600–1100 °С) и высокотемпературную (выше 1100 °С).

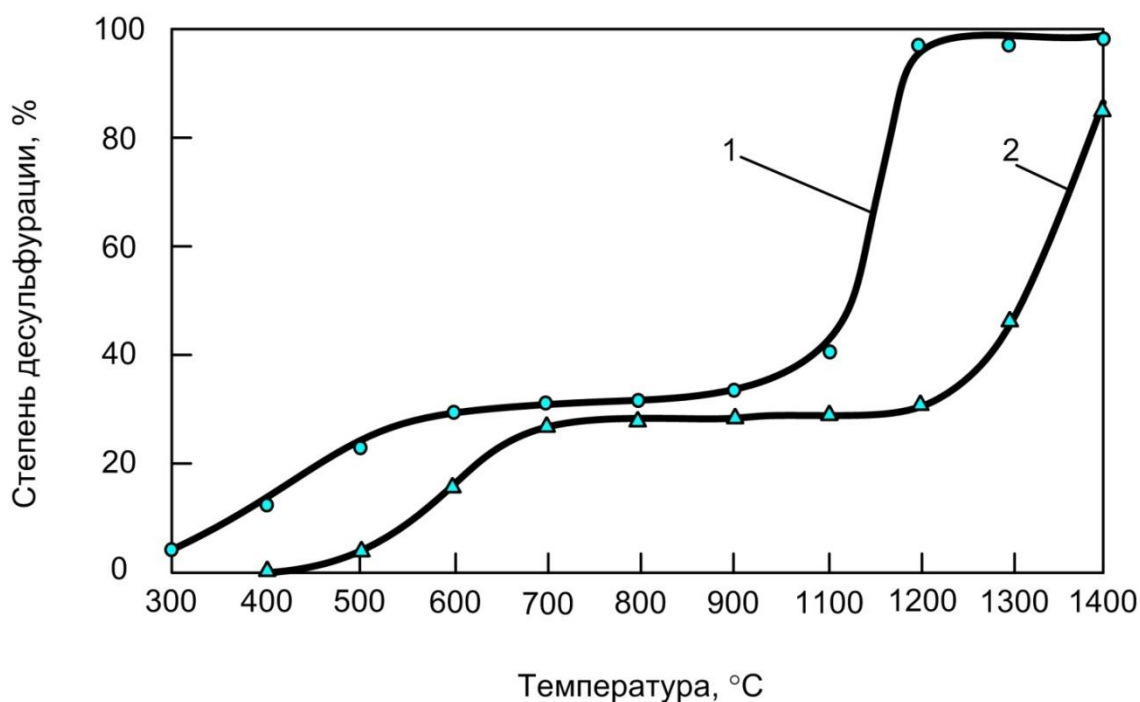


Рис. 1.33. Кинетические кривые десульфурации офлюсованных окатышей ССГОКа ($S_o = 1,75$ %, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,1$ %):
1 – продолжительность выдержки 20 мин, 2 – то же 0 мин

В низкотемпературной области удаление серы начинается при температурах выше 100 °С и происходит пропорционально росту температуры. Процесс десульфурации соответствует механизму окисления сульфидов и удаления серы в виде оксидов:

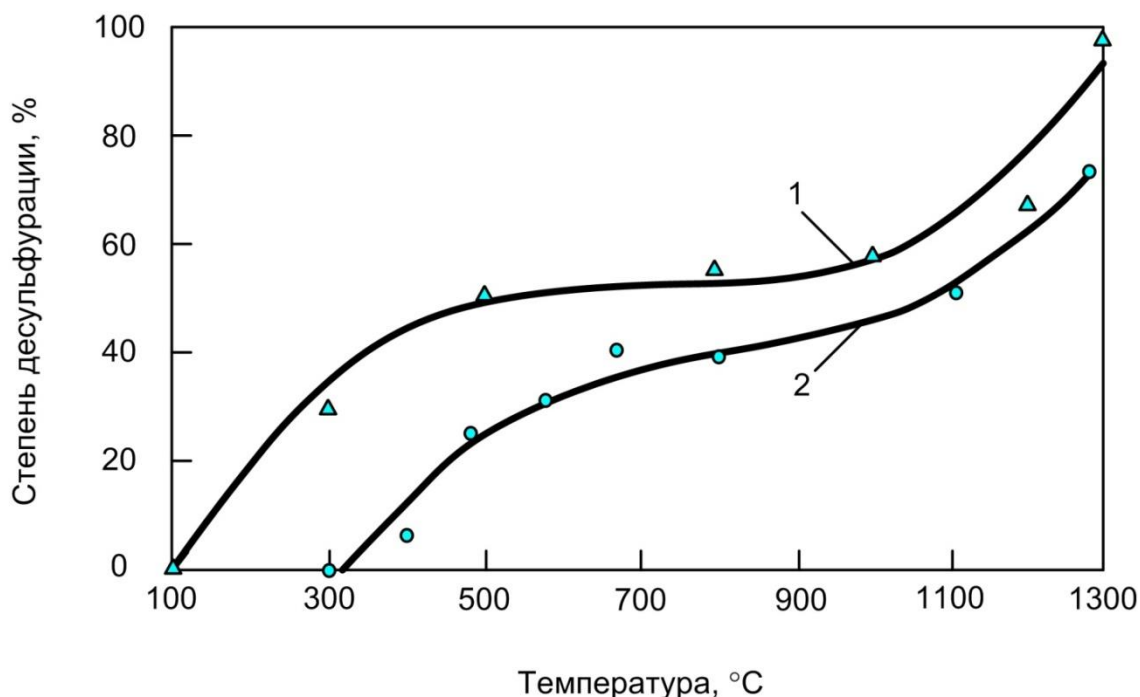


Рис. 1.34. Кинетические кривые десульфурации офлюсованных окатышей КостГОКа ($S_0 = 0,85\%$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8\%$):
1 – продолжительность выдержки 20 мин; 2 – то же 0 мин

При высоком содержании исходной серы и достаточной выдержке степень десульфурации в низкотемпературной области может достигать 30–50 %.

В среднетемпературной области десульфурация резко замедляется и практического удаления серы из окатыша не происходит [79]. Степень десульфурации в этой области незначительна (около 10 %) и определяется соотношением между степенью окисления сульфидов и степенью образования сульфатов:

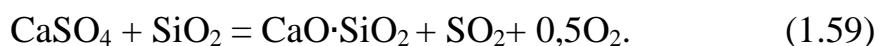
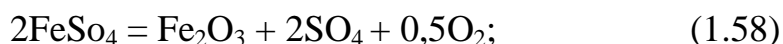
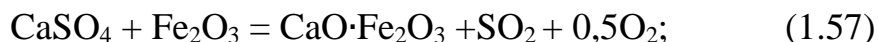


Наиболее интенсивно сульфаты кальция образуются при разложении известняка, который диссоциирует в интервале температур 600–1000 °С:



Свежеобразованная известь активно реагирует с оксидами серы.

В высокотемпературной области окисление сульфидов замедляется и одновременно получает развитие реакция диссоциации сульфатов, которая интенсифицируется в контакте с оксидами железа и кремния:



В этой области температура – главный фактор, определяющий степень десульфурации. Обжиг при температуре более 1100 °С приводит к снижению остаточной серы из офлюсованных окатышей вследствие начала термической диссоциации сульфата кальция CaSO_4 . При температуре, близкой к 1300 °С, степень десульфурации составляет около 95 %. Максимальное удаление серы зависит от основности окатышей (рис. 1.35) и определяется количеством вводимого в шихту известняка. При этом изменяется характер зависимости остаточной серы в окатышах от температуры обжига. Снижается и максимальная температура обжига, соответствующая максимальной степени десульфурации (от 1350 °С для окатышей основностью 0,5 до 1300 °С для окатышей основностью 1,0). Такой характер развития процесса связан с ухудшением условий удаления сернистых соединений из окатышей повышенной основности. Увеличение количества вводимого в шихту известняка, с одной стороны, приводит к более полному развитию процесса образования сульфата кальция, а с другой – к возрастанию количества появляющейся при высоких температурах жидкой фазы, которая блокирует первичные зерна сульфидов железа и затрудняет диффузию кислорода к реакционным поверхностям, и газообразных оксидов серы из центра окатыша. С повышением основности окатышей температура начала образования расплава и его вязкость уменьшаются, что при прочих равных условиях также затрудняет процесс десульфурации.

Таким образом, температурный фактор – один из основных параметров режима термической обработки окатышей, который и определяет их степень десульфурации на обжиговой машине.

Изменение содержания сульфидной и сульфатной серы в окатышах при разной степени десульфурации в зависимости от температуры показано на рис. 1.36. Сульфидная сера активно удаляется до 900 °С и большая часть ее переходит в сульфатную, причем этот переход начинается при температуре около 500 °С.

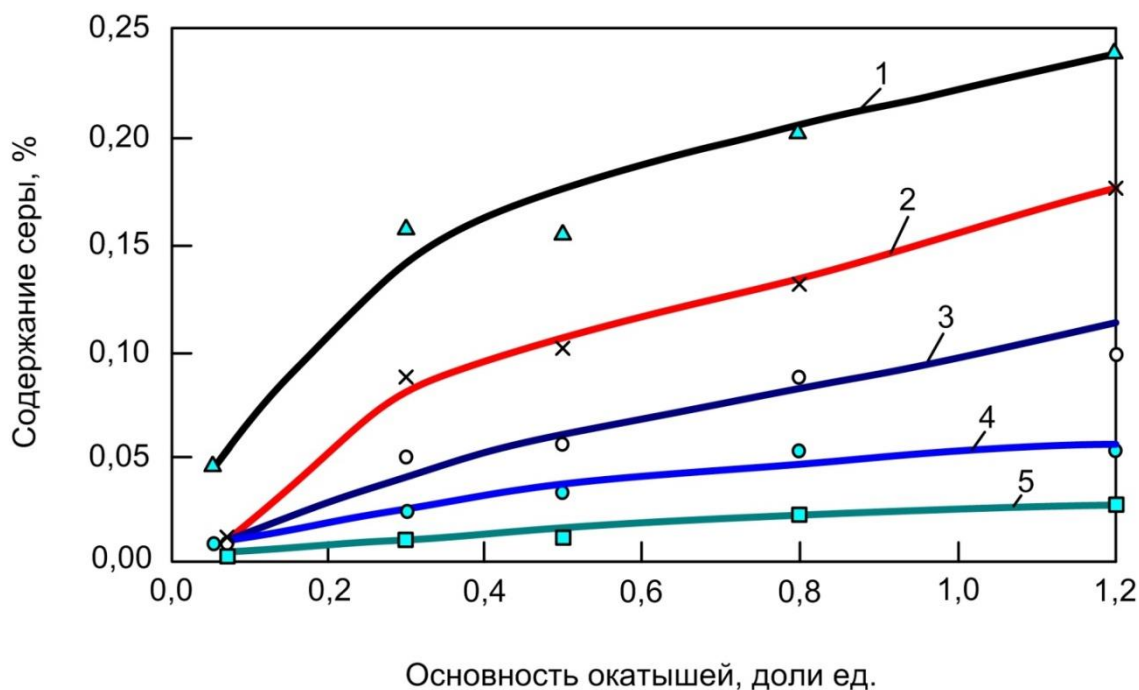


Рис. 1.35. Зависимость содержания серы в окатышах КостГОКа от температуры обжига и основности ($S_o = 0,85\%$):
 1 – температура обжига 1160 °С; 2 – 1200 °С, 3 – 1250 °С;
 4 – 1300 °С; 5 – 1350 °С

Газовая фаза оказывает заметное влияние на кинетику десульфурации окатышей вследствие изменения механизма процесса в зависимости от содержания кислорода. Кинетику десульфурации неофлюсованных и офлюсованных окатышей основностью 1,0 изучали при нагреве с постоянной скоростью 50–60 °С/мин в потоке гелия. Из полученных зависимостей степени десульфурации окатышей от температуры обжига (рис. 1.37) видно, что в нейтральной среде процесс в неофлюсованных и офлюсованных окатышах развивается поразному до 600 °С. Это вызвано более плотной исходной структурой офлюсованных окатышей, содержащих тонкую фракцию известняка, который блокирует рудные зерна уже на этой стадии и поглощает выделяющуюся серу. При более высоких температурах скорости удаления серы практически одинаковы.

Удаление серы с заметной скоростью начинается при температурах выше 200 °С. Скорость десульфурации офлюсованных окатышей до температуры 1000 °С в атмосфере гелия больше, чем в атмосфере воздуха, при температурах выше 1000 °С эти скорости одинаковы. Скорость удаления серы из нефлюсованных окатышей в атмосфере гелия выше до температуры 600 °С, затем падает и становится значительно меньше, чем на воздухе, а при температуре выше 1000 °С вновь резко возрастает, превышая скорость десульфурации на воздухе, но не отличается от скорости удаления серы в офлюсованных окатышах в потоке гелия.

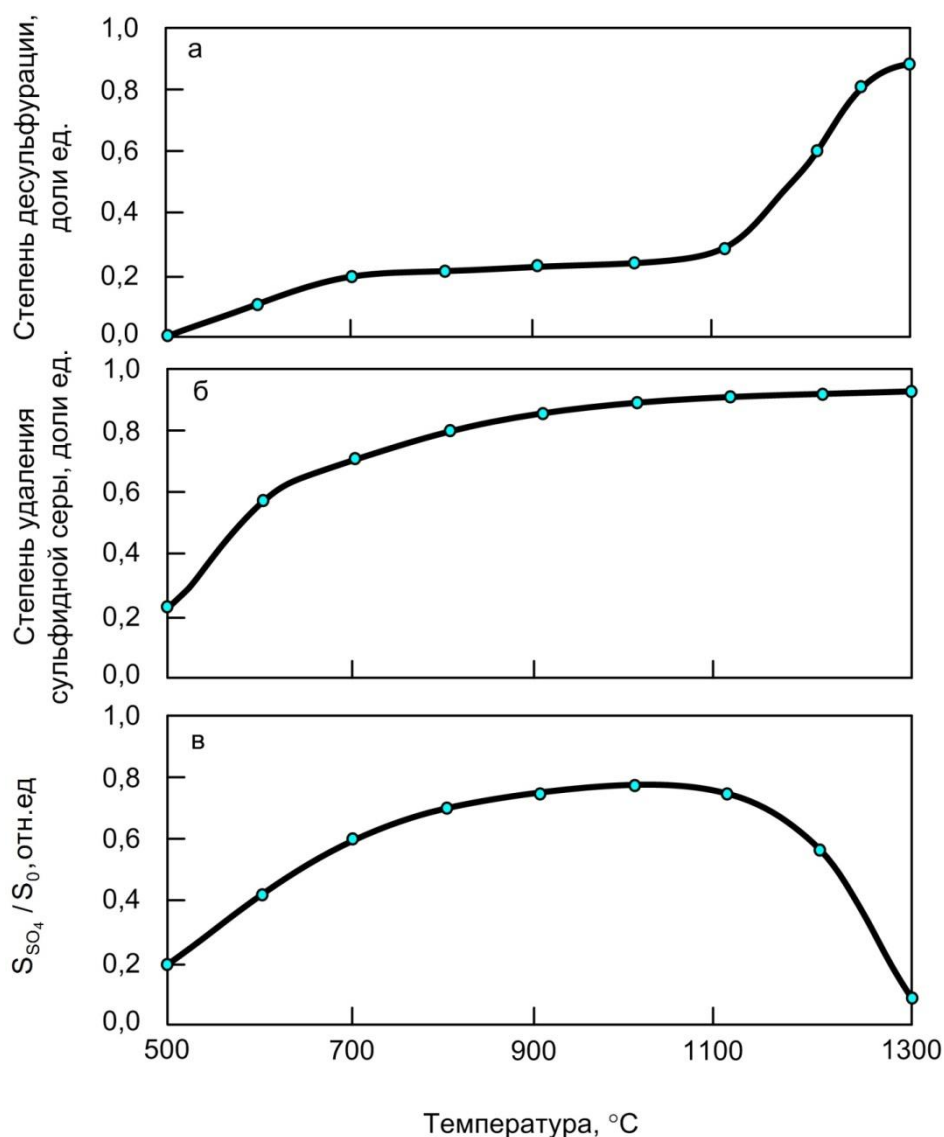


Рис. 1.36. Изменение степени десульфурации (а), степени удаления сульфидной серы (б) и отношения S_{SO_4}/S_O (в) в зависимости от температуры обжига

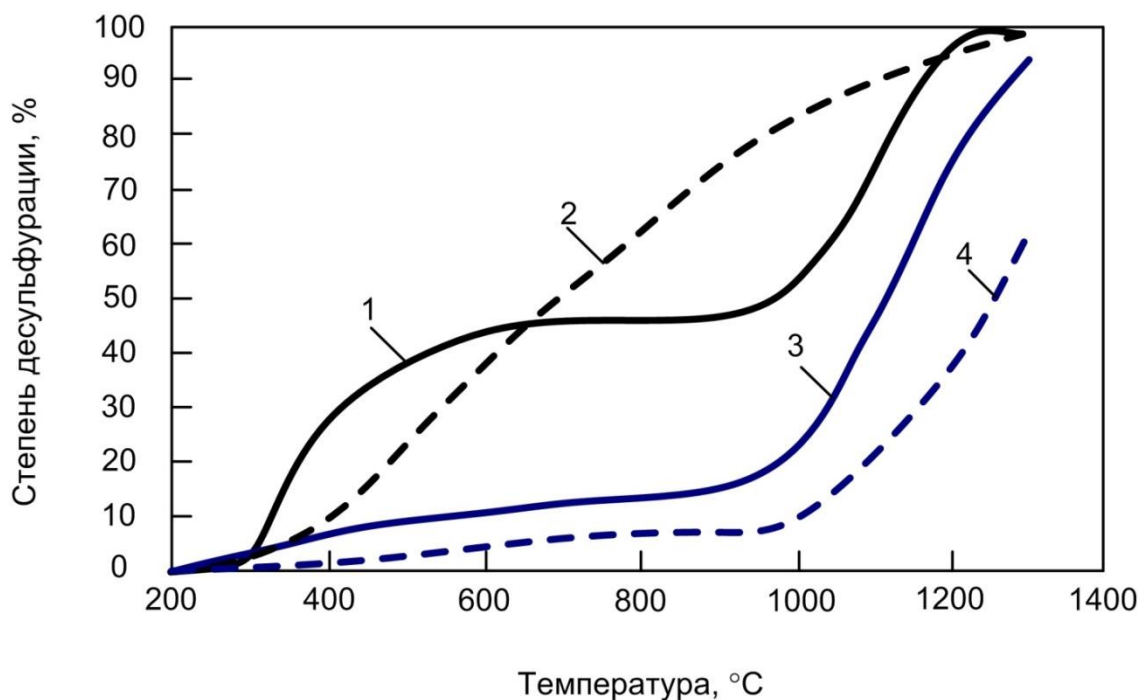
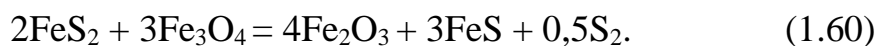
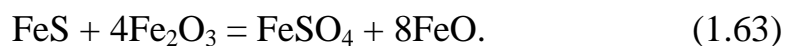
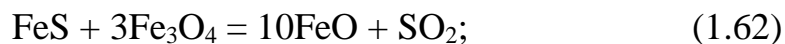
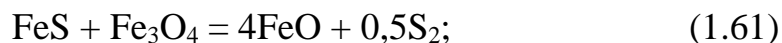


Рис. 1.37. Кинетические кривые десульфурации костомукшских неофлюсованных (1, 2) и офлюсованных окатышей $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$ (3, 4) в потоке гелия (1, 3) и воздуха (2, 4)

Такое различие вызвано более ранней диссоциацией в инертной среде содержащегося в окатышах пирита в присутствии магнетита при 500–600 °C:



При температурах больше 600 °C развиваются следующие реакции:



Меньшая скорость десульфурации в потоке гелия у офлюсованных окатышей по сравнению с неофлюсованными обусловлена образованием сульфида кальция и сульфатов железа:



В безокислительной и слабоокислительной средах образование сульфата кальция маловероятно. Значительное уменьшение скорости десульфурации неофлюсованных окатышей в интервале температур 600–1000 °С связано с завершением диссоциации пирита и отсутствием кислорода для окисления сульфидов. Реакции окисления сульфидов протекают за счет кислорода оксидов железа по реакциям (1.61) и (1.62), но скорость этих твердофазных реакций в рассматриваемом интервале температур значительно меньше газофазных превращений.

Заметное ускорение десульфурации окатышей при температурах выше 300 °С в безокислительной среде вызвано увеличением скорости реакций (1.61) и (1.62), диссоциацией сульфидов и сульфатов, а также началом диссоциации гематита:



При этом скорости десульфурации неофлюсованных и офлюсованных окатышей не различаются. До 600 °С содержание двухвалентного железа уменьшается в связи с протеканием реакции (1.65). Выше 600 °С и особенно начиная с температуры 1000 °С развиваются реакции (1.61)–(1.65) и содержание двухвалентного железа увеличивается, превышая в конечном итоге исходное в окатышах.

Таким образом, кинетические кривые десульфурации в безокислительной среде неофлюсованных и офлюсованных окатышей показывают, что так же, как и на воздухе, скорость десульфурации неофлюсованных окатышей выше. Если на воздухе эта разница большая и обусловлена образованием в офлюсованных окатышах сульфатов, которые начинают диссоциировать при 1050–1100 °С, и скорость резко возрастает, то в инертной среде эта разница значительно меньше вследствие образования сульфидов кальция. Наиболее значительна разность в скоростях до 600 °С, после чего они выравниваются. Следовательно, снижение кислородного потенциала заметно проявляется в низкотемпературной зоне (до 1000 °С).

В высокотемпературной зоне, особенно при температурах больше 1100 °С, более сильным фактором, снижающим содержание серы в готовых офлюсованных окатышах, оказывается температура. Влияние кислородного потенциала практически незаметно, что объясняется небольшим содержанием кислорода в порах окатышей, в основном закрытых для диффузии газа в высокотемпературной области. Влияние температуры, продолжительности и скорости нагрева на свойства окатышей неоднозначно: если для прочностных свойств превышение температуры нежелательно, то для удаления серы необхо-

димы максимальные температуры, вплоть до перехода окатышей в пластическое состояние. Ускорение нагрева интенсифицирует десульфурацию, но снижает контракционную (на сжатие) прочность вследствие зональности окатышей. С увеличением продолжительности нагрева улучшаются свойства обожженных гранул, особенно с повышением основности, что связано с длительностью усвоения извести и образованием шлаковой связки, а также с кинетикой диссоциации сульфата кальция при температурах выше 1100 °С.

Рассмотрим физическую модель слоевого процесса десульфурации, который при обжиге окатышей разделяется на три области: низкотемпературную (до 500–700 °С), средне- и высокотемпературную (выше 1000–1150 °С). Значения температур, разделяющих области, зависят от скорости нагрева, и с ее уменьшением снижаются от верхних пределов к низким. Для слоевого процесса обжига скорость нагрева отражает фактор продолжительности пребывания окатышей в температурной области. Степень десульфурации в зависимости от скорости нагрева и величины исходной серы находится в следующих пределах: для низкотемпературной области – 0,15–0,30 %; не изменяется в среднетемпературной области, т. к. скорость образования сульфатов выше, чем скорость окисления и диссоциации сульфидов; в конце высокотемпературной области достигает 0,8–0,9. Разделение процесса на три области обусловлено химическими превращениями, завершающимися в указанных областях. В низкотемпературной области происходят диссоциация пирита и окисление сульфидов с выделением SO_2 , в среднетемпературной продолжается окисление сульфидов и образование сульфатов, усвоение расплавом CaO и выделение SO_2 . Большая часть сульфидной серы превращается в сульфатную в среднетемпературной области; оставшиеся сульфиды переходят в высокотемпературную область, где их содержание уменьшается незначительно, т. к. здесь они образуют жидкие расплавы, а содержание серы снижается в основном при разложении сульфатов.

Эксперименты и данные дериватограмм показывают, что окисление сульфидов в окатышах начинается при температурах ниже 300 °С, здесь же происходит диссоциация пирита. При 300 °С зафиксированы образования сульфатов железа, которые при дальнейшем повышении температуры легко диссоциируют, и частичное удаление серы. При 500–700 °С начинают образовываться сульфаты кальция и до 950–1150 °С продолжается окисление сульфидов, т. е. в среднетемпературной области практически вся сера остается в окатышах. При окислении сульфидов оксиды серы взаимодействуют сначала с известняком и очень активно с образующейся известью. В высокотемпературной области начинается реакция сульфатов с оксидами железа, крем-

ния (особенно активно в расплаве), в результате оксид CaO усваивается расплавом с образованием силикатов, оксиды серы выделяются и удаляются из окатышей.

Рассмотрим особенности режима термической обработки сернистых окатышей. Преобразование сульфидной серы в сульфатную особенно активно протекает до температуры $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда она взаимодействует с CaO и кислородом, при этом в первую очередь окисляются сульфиды, а затем магнетит. Неполное окисление сульфидов и соответственно образование сульфатов приводят к переходу сульфидов в высокотемпературную область и ухудшению десульфурации. Для улучшения удаления серы из окатышей необходимо завершить процесс окисления сульфидов при средних температурах, а выдержка при температурах выше появления расплава будет способствовать ускорению разложения сульфатов. Оставшиеся сульфиды дадут основное количество серы в обожженных окатышах.

Температура остается главным фактором, определяющим содержание серы в окатышах. Продолжительность обжига также обуславливает конечное содержание серы, особенно для слоя, через скорость нагрева. Процесс окисления сульфидов и образования сульфатов сопровождается значительным тепловыделением. Выделение теплоты происходит при $500\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, выше этого интервала начинается поглощение теплоты, связанное с разложением сульфатов и образованием расплава. Выделение большого количества теплоты приводит к раннему появлению расплава, ухудшающему процесс окисления не только сульфидов, но и магнетита, дальнейшее удаление сульфидной серы очень затруднено, а обожженные окатыши получают магнетитовую структуру.

При малом содержании серы (до $0,3\text{--}0,4\%$) в концентрате выделяющаяся теплота расходуется на разложение карбонатов. С ростом содержания исходной серы увеличивается продолжительность как окисления в среднетемпературной области, так и десульфурации в высокотемпературной.

Процесс обжига окатышей необходимо вести таким образом, чтобы окислить сульфиды и магнетит до появления расплава, а затем при температурах выше $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ дать время на разложение сульфатов в присутствии расплава.

Таким образом, при слоевом обжиге окатышей требуется, с одной стороны, как можно полнее завершить по всей высоте слоя процессы окисления сульфидов и магнетита и с ростом содержания серы в окатышах увеличивать продолжительность процесса диссоциации и окисления сульфидов; с другой стороны, как можно раньше прогреть нижние горизонты слоя, чтобы окатыши дольше находились при

температурах выше 1200 °С, и с ростом содержания исходной серы увеличить скорость нагрева, а тем самым время для разложения сульфатов.

Результаты промышленных испытаний на Костомукшском ГОКе (КостГОКе) показали, что перепад температур между верхним горизонтом слоя и постелью может достигать 200 °С и при температуре материала 1300–1320 °С температура на границе слой–постель может составлять 1100 °С. Такой температурный перепад не обеспечивает получения окатышей с необходимыми прочностью и содержанием серы [79]. Чтобы результаты были удовлетворительными, температура на границе слой–постель должна быть выше 1200 °С.

1.11. Изучение механизма и кинетики десульфурации железорудных окатышей

В железорудных концентратах сера обычно находится в виде пирита и пирротина, а содержание сульфатной серы составляет сотые доли процента. В процессе термической обработки офлюсованных окатышей, полученных из этих концентратов в окислительной атмосфере, пирит и пирротин выгорают с выделением диоксида серы, который практически полностью поглощается известняком флюса с образованием термостойкого сульфата кальция [80]. Избежать процесса сульфатизации в промышленных условиях, где содержание кислорода в газах не может быть ниже 1,5–2,0 % [79], практически невозможно, поэтому конечное содержание серы в офлюсованных окатышах определяется полнотой и скоростью разложения соединения CaSO_4 . Для разработки конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей необходимы сведения о механизме и кинетике диссоциации сульфата кальция в диапазоне температур и состава газа, характерных для конвейерных обжиговых машин.

Исследования проводили на дериватографе 3427/Т с печью, допускающей нагрев до температуры 1500 °С. Испытанию подвергали офлюсованные до основности $\text{CaO/SiO}_2 = 0,85$ брикеты диаметром 12 и высотой 10 мм из концентрата Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината (ССГОКа), содержащего 0,44 % S; 65,75 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$; 4,00 % SiO_2 ; 1,25 % CaO. Пористость (П) образцов варьировали изменением давления прессования от $1,96 \cdot 10^7$ до $4,9 \cdot 10^8$ Па.

В первой серии опытов брикеты нагревали со скоростью 0,25 °С/с на воздухе. В ходе опыта одновременно фиксировали кривые изменения температуры, массы и скорости изменения массы. Умень-

шение массы образцов в области температур 100–200 °С объясняется удалением остаточной гигроскопической влаги. Экзотермические эффекты при температурах 300, 500 и 580 °С связаны с окислением магнетита [78]. При температуре 780 °С диссоциирует известняк флюса. В интервале 1000–1300 °С наблюдается интенсивное уменьшение массы.

Результаты химического анализа образцов, нагретых в исследуемом диапазоне до определенной температуры и охлажденных в воде, показали, что при температуре 1000 °С общее содержание серы практически то же, что и в исходном концентрате, но она полностью перешла из сульфидной формы в сульфатную. Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению содержания как сульфатной, так и общей серы: при значениях температур, равных 1000, 1120, 1280, 1300 °С, содержится соответственно 0,450; 0,220; 0,030; 0,009% $S_{\text{общ}}$ и 0,430; 0,190; 0,023; 0,009 % $S_{\text{сул}}$. Это однозначно указывает на разложение сульфата кальция, например, по реакции (1.57) [78].

Обработка дериватограмм показала, что температура t_{max} достижения максимальной скорости диссоциации соединения CaSO_4 снижается с 1200 до 1100 °С при уменьшении исходной пористости брикетов с 32,0 до 28,5 и 26,5 %. В неизотермических экспериментах величина t_{max} непосредственно связана с кинетическими константами процесса. Для определения вида этой зависимости рассмотрим обобщенное кинетическое уравнение топохимической реакции [34] в неизотермических условиях:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{w} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (1.68)$$

где α – степень превращения, доли ед.;

T – температура, К;

A – кинетическая константа, зависящая от природы конденсированных реагентов и состава газовой фазы, мин^{-1} ;

w – скорость нагрева образца, К/мин;

E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

R – газовая постоянная, кДж/(моль К);

$f(\alpha)$ – функция от степени превращения, вид которой определяется режимом и механизмом реакции.

Предполагая отсутствие существенной взаиморастворимости твердых веществ реакции



принимая их активности равными единице.

Тогда связь величины A с давлением диоксида серы и кислорода при неизменных режиме и механизме процесса можно представить в виде следующей формулы [16]:

$$A = A_o \left(1 - \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5}}{K} \right),$$

где A_o – постоянный множитель;

P_{SO_2} и P_{O_2} – парциальные давления SO_2 и O_2 в газовом потоке;

K – константа равновесия реакции.

Если отклонение от состояния равновесия велико, величина $P_{SO_2} P_{O_2}^{0.5} / K \ll 1$, тогда параметр A можно считать постоянным. В этом случае, дифференцируя соотношение (1.68) и принимая, что в точке

максимума $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$, получаем

$$A = \frac{E}{RT^2} \frac{w}{f'(\alpha_{\max})} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right), \quad (1.69)$$

где $f'(\alpha_{\max})$ – функция от максимальной степени превращения.

Из уравнения (1.69) следует, что в случае неизменного ($E \sim \text{const}$) механизма процесса и близкого к симметричному ходу дифференциально-термогравиметрической кривой $\alpha_{\max} \sim 0,5$, рост константы скорости A сопровождается снижением температуры максимума. Учитывая, что кривые скорости изменения массы на дериватограммах в области разложения сульфата кальция симметричны, можно утверждать, что снижение температуры t_{\max} свидетельствует об ускорении диссоциации соединения $CaSO_4$ в более плотных образцах. Увеличение скорости десульфурации с уменьшением исходной пористости можно объяснить, предполагая, что лимитирующей стадией разложения соединения $CaSO_4$ на воздухе являются процессы на границе раздела частичек оксида железа и сульфата кальция, связанные с твердофазным образованием и ростом зародышей соединения $CaFe_2O_4$.

С уменьшением пористости поверхность контакта между реагентами увеличивается, что вызывает увеличение скорости зародышеобразования и диффузионного обмена между $CaSO_4$ и Fe_2O_3 .

Для математического описания термогравиметрических кривых разложения сульфата кальция использовано уравнение (1.68). Проводя интегрирование при постоянной скорости нагрева и последующее логарифмирование, получили

$$\lg \left[\frac{F(\alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{4R}{wE} - \frac{E}{2,3RT} + \lg \left(1 - \frac{2RT}{E} \right), \quad (1.70)$$

где $F(\alpha)$ – функция, полученная при интегрировании параметра $f(\alpha)$ по температуре.

Поскольку изменение величины $\lg \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)$ в интервале температур (1000–1200 °С) протекания процесса диссоциации соединения CaSO_4 на воздухе составляет не более 3 % от изменения отношения $\frac{E}{2,3RT}$ уравнение (1.70) можно записать в виде

$$\lg \left[\frac{F(\alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{A_1 R}{wE} - \frac{E}{2,3RT},$$

где A_1 – постоянная величина.

Проверка применимости различных кинетических уравнений, приведенных в работе [34], которые описывают наиболее часто встречающиеся механизмы реакций с участием твердых фаз, показала, что для уравнения Ерофеева $F(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ наблюдается спрямление в координатах $\lg \left[\frac{F(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$. Иными словами, деривотограммы диссоциации сульфата кальция, снятые на воздухе, описываются уравнением

$$\frac{[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}}{T^2} = \frac{A_1 R}{wE} \exp \left(-\frac{E}{2,3RT} \right). \quad (1.71)$$

Ускорить десульфурацию можно путем уплотнения порошковой смеси, окускованной в виде окатышей или брикетов. Однако окатыши ССГОКа сравнительно неплотные ($\Pi = 32\text{--}34\%$). Одним из путей интенсификации этого процесса является использование слабоокислительного газа – теплоносителя, т. к. снижение содержания кислорода в газовой фазе сдвигает равновесие реакции (1.57) в сторону разложения соединения CaSO_4 .

Для изучения кинетики десульфурации в слабоокислительном газе проводили опыты с брикетами пористостью 28,5 и 32,0 %. До температуры 900 °С их нагревали на воздухе, переводя практически всю серу в сульфатную форму, а в интервале температур 900–1250 °С в среде инертного газа (гелия), содержащего 10,0 и 0,1 % O_2 . С помощью дериватограмм установлено, что в слабоокислительном газе тем-

пература начала диссоциации не превышает 1100 °С. Математическая обработка дериватограмм показала, что все они описываются уравнением (1.71).

Сопоставление кинетических параметров диссоциации сульфата кальция на воздухе и в нейтральном газе, рассчитанных с использованием уравнения (1.71), показывает, что со снижением пористости предэкспоненциальный множитель растет при протекании диссоциации на воздухе и не меняется в гелии.

Получены следующие кинетические параметры реакции разложения соединения CaSO_4 для образцов с различной пористостью:

O_2 , %	21,0	21,0	21,0	10,0	0,10	0,10
П, %	26,5	28,5	32,0	28,5	28,5	32,0
A, с^{-1}	104,0	57,3	34,0	25,5	0,58	0,58
$E \cdot 10^{-3}$	125,4	125,4	125,4	115,4	72,7	72,7
Дж/моль						

Отметим, что кажущаяся энергия активации рассматриваемого процесса в гелии в два раза ниже, чем на воздухе. Низкие значения E свидетельствуют о заметной доле диффузионных затруднений при удалении газообразных продуктов реакции по микропорам реагирующих частиц и в газовой пленке вблизи их поверхности. Это объясняется тем, что разложение сульфата кальция в атмосфере нейтрального газа возможно при низких упругостях диссоциации, равных парциальному давлению $P_{\text{O}_2} \sim 1$ кПа кислорода в химически чистом гелии. При этом удаление газообразных продуктов реакции идет путем молекулярной диффузии.

Разложение сульфата кальция на воздухе начинается при более высоких значениях $P_{\text{O}_2} > 21,3$ кПа упругости диссоциации, и небольшое превышение температуры над температурой начала диссоциации ведет к тому, что суммарное равновесное давление кислорода и диоксида серы будет выше атмосферного. В этом случае их удаление возможно путем фронтального оттеснения прилегающих к разлагающимся частицам соединения CaSO_4 газовых слоев, что вызывает резкое ускорение транспорта O_2 и SO_2 , по сравнению с бескислородной атмосферой и снимает значительную долю диффузионных торможений.

Изложенные закономерности справедливы для температур 1100–1200 °С, где в условиях дериватографических опытов разлагается основная масса сульфата кальция. Однако на конвейерных обжиговых машинах верхние слои окатышей обжигаются при температурах 1170–1330 °С, при которых наблюдается заметное уменьшение размера гранул. Спекание приводит к уменьшению пористости и может изменить режим диссоциации соединения CaSO_4 .

Для разработки конкретных технологических схем получения малосернистых окатышей с использованием слабоокислительного газа-теплоносителя на установке типа чаша-горн и в трубчатой электропечи проведено моделирование процесса термической обработки на конвейерной машине.

В трубчатой печи окатыши основностью 1, 2 нагревали до температуры обжига со скоростью $1,66\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Обжиг вели на воздухе или в среде гелия в течение 360 с, а также с комбинированным составом газовой фазы: в течение первых 180 с – на воздухе, а последующие 180 с – в гелии. Охлаждение вели на воздухе со скоростью $1,66\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Зависимость конечного содержания серы от температуры обжига приведена на рис. 1.38, из которого следует, что в процессе частичного и полного слабоокислительного обжига существенно снижается содержание серы в окатышах, обожженных при температуре 1100–1200 $^{\circ}\text{C}$, по сравнению с окислительными условиями.

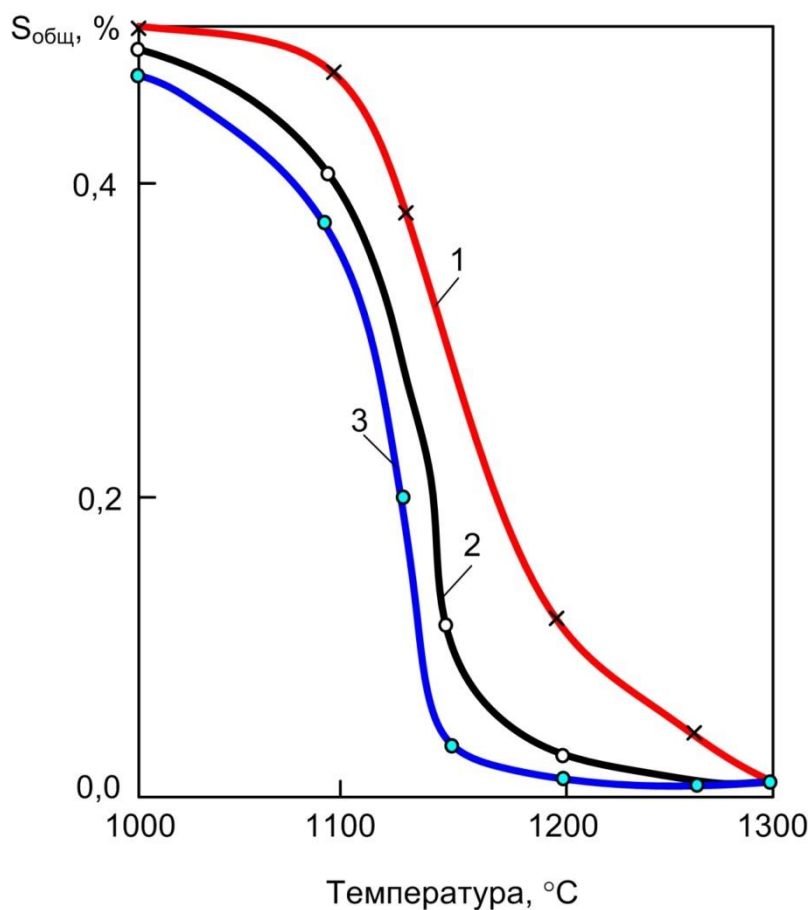


Рис. 1.38. Зависимость содержания серы в обожженных окатышах от температуры обжига:
 1 и 3 – обжиг на воздухе и в гелии в течение 360 с;
 2 – обжиг на воздухе в течение 180 с и в гелии – 180 с

При более низких температурах десульфурация не идет во всех испытанных атмосферах и содержание серы в окатышах близко к исходному. При более высоких температурах скорость десульфурации настолько велика, что окатыши практически не содержат серу после обжига.

В промышленных условиях трудно создать в горне полностью безокислительную атмосферу. Поэтому было изучено влияние степени окисленности газовой фазы на десульфурацию. Для этого окатыши обжигали при температуре 1200 °С в комбинированной (180 с – на воздухе, 180 с – в газе, содержащем 0,1–6,0 % O₂) атмосфере. Результаты показали, что повышение содержания кислорода от 0,1 до 4,0 % практически не влияет на десульфурацию [81]. Дальнейшее увеличение до 6 % окисленности газовой фазы ведет к возрастанию содержания серы в два раза.

Таким образом, в результате проведенной работы предложены способы интенсификации низкотемпературной десульфурации за счет снижения содержания кислорода в газовой фазе зоны обжига конвейерной машины, а в окислительных условиях – снижение исходной пористости окатышей.

1.12. Методика расчета напряжений в обожженных железорудных окатышах при их охлаждении

Для получения полностью окисленных железорудных магнетитовых окатышей по всему объему и с однородной структурой необходимы низкие скорости нагрева и температуры не выше 1000 °С. В реальных условиях это приведет к увеличению продолжительности процесса обжига, низкой производительности обжиговых конвейерных машин и значительному увеличению их размеров. В результате сам процесс производства окатышей окажется экономически нецелесообразным. Поэтому в промышленных условиях обжиг окатышей ведут при температурах выше 1000 °С (1250–1350 °С) и скорости нагрева 100 °С/мин и выше. При таких параметрах обжига окатыши, как правило, имеют зональное строение [1, 4–7, 26, 33]: магнетитовое ядро и гематитовую оболочку, т. е. ярко выраженное двухфазное строение. При охлаждении обожженных частично окисленных зональных окатышей в газовой атмосфере, близкой к нейтральной, гематит также диссоциирует с поверхности. В результате структура окатыша получается трехзонной: магнетитовое ядро – гематитовая оболочка – поверхностная магнетитовая пленка.

При охлаждении таких зональных окатышей в результате разницы температурных интервалов затвердевания шлаковых связей в гематитовой оболочке и магнетитовом ядре возникают напряжения (напряженное состояние), которые приводят к появлению концентрических трещин на границе раздела фаз и к частичному снижению прочности.

Чтобы произвести ориентировочные расчеты напряженного состояния обожженных зональных окатышей, их сложную структуру рассматривали как двухкомпонентную модель: сферическое ядро и оболочка (рис. 1.39). Допускается, что в результате жидкофазного спекания магнетитовое ядро и гематитовая оболочка имеют плотную структуру. В результате разницы температурных интервалов затвердевания шлаковых связей в гематитовой оболочке и магнетитовом ядре при охлаждении в системе возникает разность деформаций [82–85]:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (1.72)$$

где ε_1 и ε_2 – свободные относительные усадки магнетитового ядра и гематитовой оболочки соответственно.

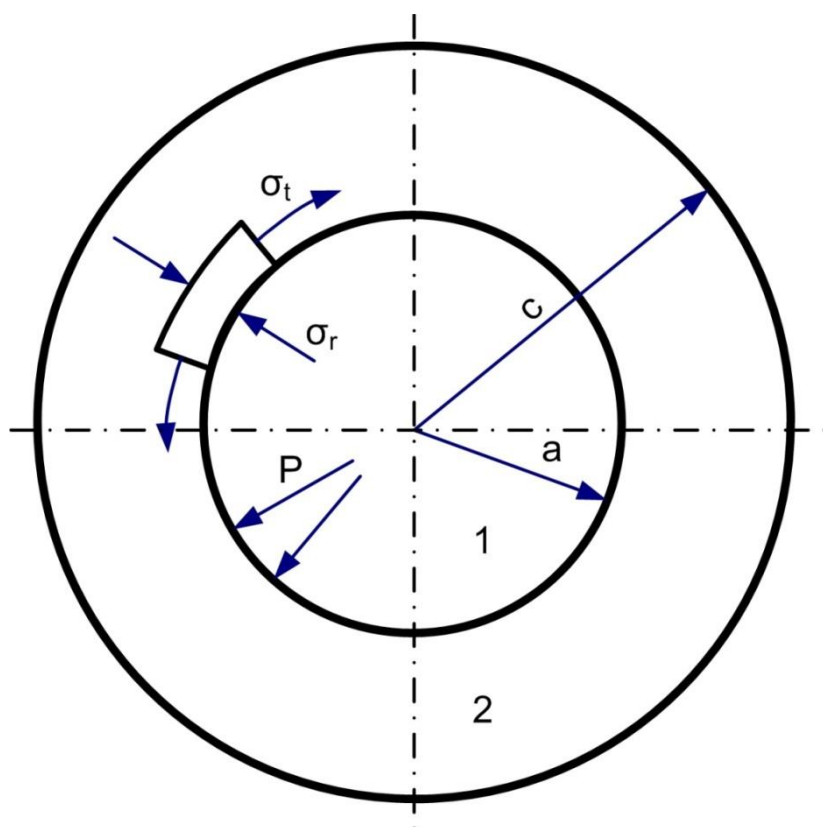


Рис. 1.39. Схема структурного элемента:
 c – радиус элемента; a – радиус ядра; P – равномерное давление на границе ядра (1) и оболочки (2); σ_r и σ_t – нормальные напряжения в радиальном и тангенциальном направлениях

В рассматриваемом случае $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Так ядро не может свободно изменять свой размер, на поверхности соприкосновения его с оболочкой возникает равномерное давление, которое определяется из уравнения равновесия элемента шара (рис. 1.39) в радиальном направлении [84], т. е.

$$\Delta\varepsilon = \frac{P}{E_1}(1-2\mu_1) = \frac{1}{E_2} \left\{ \frac{P(2a^3+c^3)}{2(c^3-a^3)} - \mu_2 \left[\frac{P(2a^3+c^3)}{2(c^3-a^3)} - P \right] \right\}, \quad (1.73)$$

где P – давление, Па;

E_1 и E_2 – модули упругости ядра и оболочки, Па;

μ_1 и μ_2 – коэффициенты Пуассона для ядра и оболочки;

a и c – внутренний и наружный радиусы оболочки, м, причем $c > a$.

Для нашего случая имеем

$$P = \Delta\varepsilon/B,$$

где

$$B = \frac{1}{E_1}(1-2\mu_1) + \frac{1}{2E_2} \left(\frac{2a^3+c^3+\mu_2c^3-\mu_24a^3}{c^3-a^3} \right). \quad (1.74)$$

Для определения нормальных напряжений в сферической оболочке на расстоянии R от центра системы использовали решение задачи Ляме [84] для поллой сферы, находящейся под действием внутреннего равномерного давления:

$$\sigma_r^{(2)} = \frac{Pa^3}{c^3-a^3} \left(\frac{c^3}{R^3} - 1 \right), \quad \sigma_t^{(2)} = -\frac{Pa^3}{c^3-a^3} \left(1 + \frac{c^3}{2R^3} \right),$$

где $\sigma_r^{(2)}$, $\sigma_t^{(2)}$ – нормальные напряжения в радиальном и тангенциальном направлениях для оболочки, Па.

Для случая $R = a$ нормальные напряжения достигают наибольших величин на внутренней поверхности оболочки, т. е.

$$\left(\sigma_r^{(2)} \right)_{\max} = +P; \quad \left(\sigma_t^{(2)} \right)_{\max} = -\frac{P(2a^3+c^3)}{2(c^3-a^3)}, \quad (1.75)$$

и на внешней оболочке ядра

$$\left(\sigma_r^{(1)} \right)_{\max} = +P; \quad \left(\sigma_t^{(1)} \right)_{\max} = +P; \quad (1.76)$$

где $\sigma_r^{(1)}$ и $\sigma_t^{(1)}$ – нормальные напряжения в радиальном и тангенциальном направлениях для ядра, Па; знак «–» соответствует сжимающим напряжениям, знак «+» – напряжениям при растяжении.

Уравнения (1.75) и (1.76) справедливы для упругой области деформаций. В нашем случае процессы кристаллизации шлаковых составляющих окисленной оболочки и неокисленного ядра в окатышах протекают в температурном интервале 1200–900 °С. При этом наблюдается неупругая деформация окатыша в целом.

Поэтому для расчетов напряженного состояния использовали модель перехода (S) от упругой деформации к неупругой [86].

$$S = \frac{E \cdot \tau}{2\eta(1+\mu)},$$

где τ – продолжительность неупругой деформации, с;

η – эффективная динамическая вязкость материала при его неупругой деформации, Па·с.

Величину неупругой деформации за время τ рассчитываем по формуле

$$d_\tau = Sd_e,$$

где d_e – значение упругой деформации.

В этом случае выражение для параметра B в уравнении (1.74) запишется в виде

$$B = \frac{\tau_1(1-2\mu_1)}{2\eta_1(1+\mu_1)} - \frac{\tau_2}{4\eta_2(1+\mu_2)} \left(\frac{2a^3 + c^3 + \mu_2 c^3 - \mu_2 4a^3}{c^3 - a^3} \right), \quad (1.77)$$

где τ_1 и τ_2 – продолжительность неупругой деформации ядра и упругопластической деформации оболочки, с;

μ_1 и μ_2 – эффективная динамическая вязкость материала ядра и оболочки, Па·с.

В температурном интервале охлаждения окатыша, в котором происходит одновременно неупругая деформация ядра и оболочки, возникающие напряжения в основном релаксируются за счет подвижности структурных составляющих [87, 88]. Напряженное состояние в зональных окатышах при их охлаждении возникает с момента завершения кристаллизации шлаковой составляющей гематитовой оболочки, которая переходит в упругопластическое состояние и в дальнейшем незначительно изменяет свои размеры. В то же время неупругая деформация неокисленного ядра растет со временем охлаждения до полного отвердевания шлаковой составляющей. При этом величина неупругой деформации неокисленного ядра больше упругопластической деформации окисленной оболочки, что и является причиной возникновения напряженного состояния в зональном окатыше.

Полученные количественные значения эффективной вязкости и усадки окисленных и неокисленных брикетов из офлюсованного качканарского титаномагнетитового концентрата в температурном интервале 1300–900 °С послужили основанием для ориентировочных расчетов напряженного состояния в окатышах с разным расположением и соотношением магнетитовых и гематитовых зон.

На рис. 1.40 показаны результаты расчета равномерного давления P на границе зон для температур охлаждения в интервале 1180–1050 °С при разных соотношениях размеров окатыша c и магнетитового ядра a . Видно, что при уменьшении температуры давление P возрастает. Причем при изменении соотношения c/a от 1,2 до 4,0 давление P при температуре 1050 °С возрастает от $20 \cdot 10^7$ до $60 \cdot 10^7$ Па.

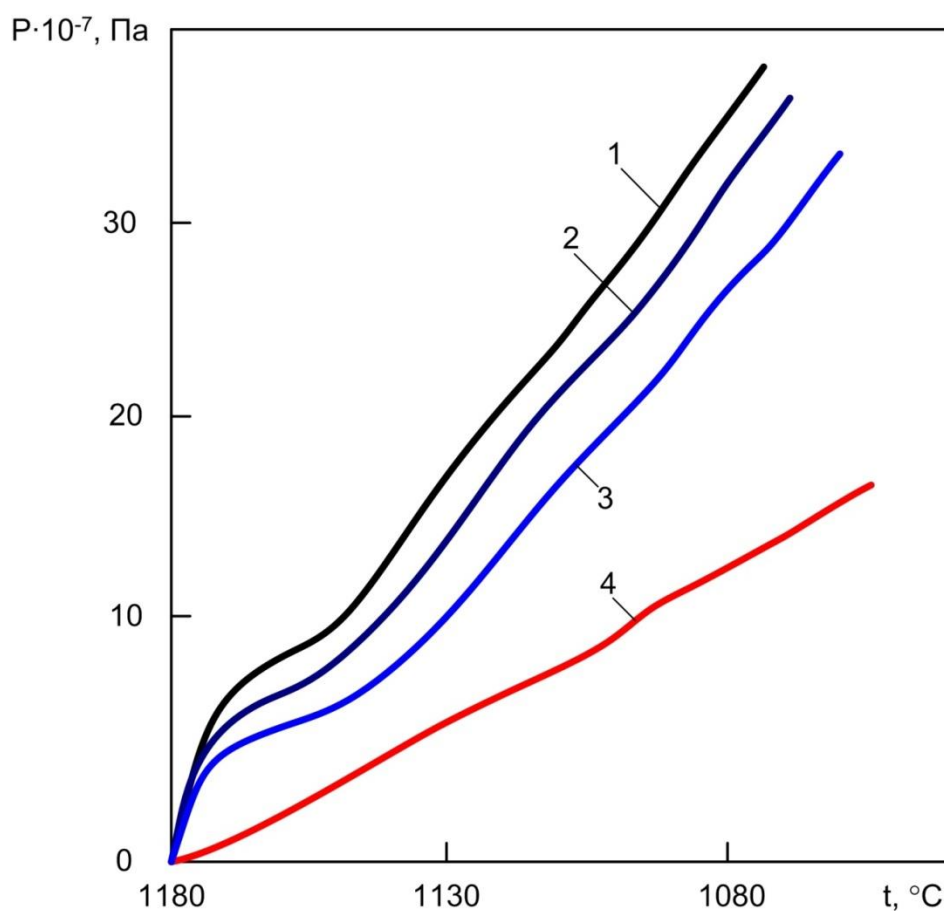


Рис. 1.40. Изменение равномерного давления P на границе магнетитового ядра и гематитовой оболочки при охлаждении окатышей, имеющих разные соотношения c/a – 4,0; 2,0; 1,5 и 1,2 (кривые 1–4)

С учетом полученных значений P рассчитаны максимальные напряжения в гематитовой оболочке по формуле (1.75). Изменение максимальных нормальных напряжений в радиальном и тангенциальном направлениях в гематитовой оболочке с увеличением соотношения c/a для температуры 1100 °С приведено на рис. 1.41. При относительно тонкой оболочке ($c/a = 1,0-1,1$) в ней наблюдаются большие сжимающие тангенциальные и незначительные растягивающие радиальные напряжения. Лишь при объемном содержании гематитовой оболочки, составляющей 75 % и более ($c/a \geq 1,6$), тангенциальное напряжение в оболочке меньше радиальных.

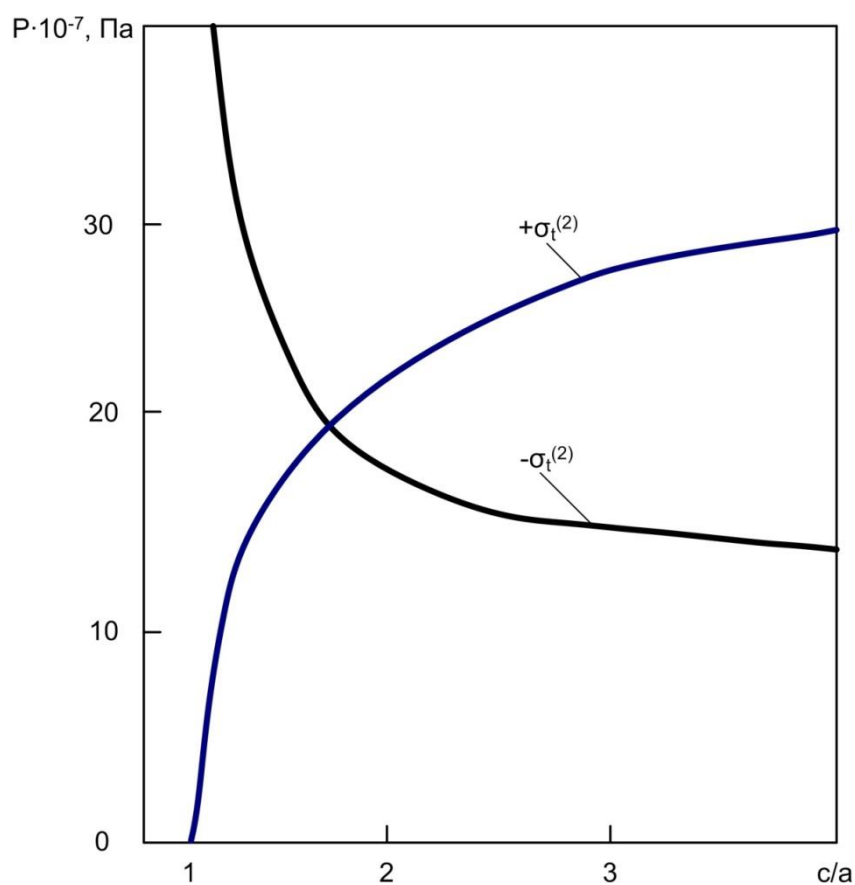


Рис. 1.41. Зависимость максимальных напряжений в гематитовой оболочке окатышей от соотношения c/a при температуре 1100 °С

Согласно кинетическим закономерностям окисления качканарских окатышей при скоростях нагрева 1,7 °С/с и выше до температур 1270–1340 °С, степень их зонального окисления составляет 70–85 % [84]. При этом соотношение c/a в окатышах равно 1,5 и более. Поэтому при охлаждении обожженных гранул и наблюдается отслоение магнетитового ядра от гематитовой оболочки под действием растяги-

вающих радиальных напряжений (см. рис. 1.41), значения которых превышают пределы прочности наиболее прочных фаз, существующих в окатышах.

Так как величина напряжений в зональном окатыше зависит в основном от параметров $\Delta\varepsilon$, η_1 и η_2 уменьшение в нем количества шлаковой связки, а также сближение температурных интервалов кристаллизации шлаковых составляющих различных зон окатыша будут способствовать снижению напряжений. Ориентировочные расчеты показали, что после охлаждения зонального окатыша гематитовая оболочка находится под действием сжимающих тангенциальных и растягивающих радиальных напряжений, а магнетитовое ядро – под действием растягивающих тангенциальных и радиальных напряжений. Изменение напряжений по толщине окисленной оболочки зонального окатыша показано на рис. 1.42, а. Максимальные напряжения (σ_r и σ_t) наблюдаются на внутренней поверхности оболочки, величина их уменьшается по ее толщине.

Двухзонные окатыши получают и при использовании бескислородной газовой среды во время высокотемпературного обжига и охлаждения предварительно окисленных окатышей. При этом структура обожженных окатышей состоит из гематитового ядра и магнетитовой оболочки. Рассмотрим механизм возникновения напряженного состояния в таких окатышах.

Офлюсованные качканарские окатыши с магнетитовой оболочкой и гематитовым ядром (рис. 1.42, б) получали путем полного предварительного окисления на воздухе при температуре 1300–1350 °С и охлаждали в нейтральной среде. Высокая температура обжига и бескислородная среда способствуют диссоциации гематита в окатыше, причем процесс диссоциации преимущественно протекает с поверхности вглубь окатыша с образованием магнетитовой оболочки. При охлаждении в результате разной температуры кристаллизации шлаковых составляющих магнетитовой оболочки и гематитового ядра в окатыше возникает напряженное состояние. Так как магнетитовая оболочка переходит в упругопластическое состояние при более низкой температуре, чем гематитовое ядро, то в этом случае на границе ядра и оболочки возникает сжимающее давление P , равное [84]:

$$-P = \Delta\varepsilon/B,$$

где

$$B = \frac{\tau_2(1-2\mu_2)}{2\eta_2(1+\mu_2)} - \frac{\tau_1}{4\eta_1(1+\mu_1)} \left(\frac{2b^3 + c^3 + \mu_1 c^3 - 4\mu_1 b^3}{c^3 - b^3} \right), \quad (1.78)$$

где b – радиус гематитового ядра.

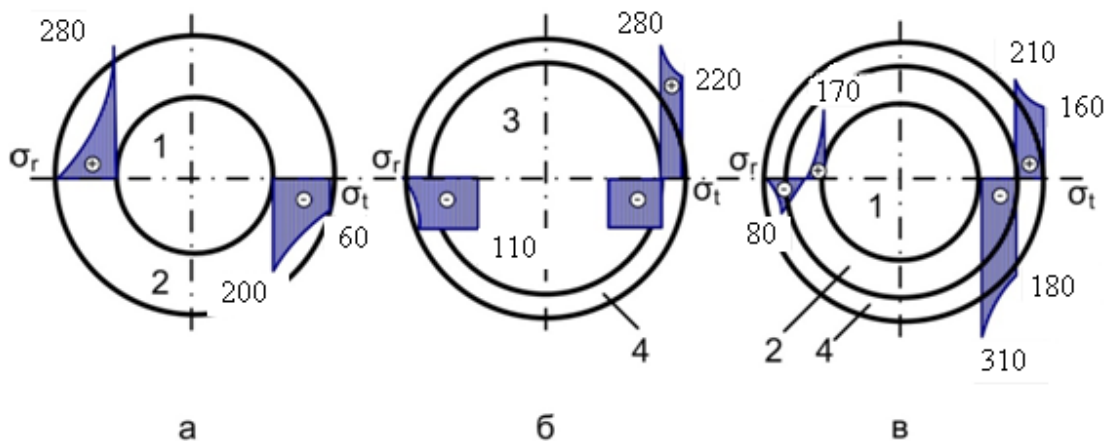


Рис. 1.42. Распределение напряжений (цифры у экстремума на эпюре напряжений – $\sigma_t \cdot 10^{-7}$, Па) в двух (а, б) и трехзонных (в) окатышах:

1 – магнетитовое ядро; 2 – гематитовая оболочка;
3 – гематитовое ядро; 4 – поверхностная магнетитовая пленка

В этом случае максимальные напряжения на внутренней поверхности магнетитовой оболочки и на внешней поверхности гематитового ядра составят

$$\left(\sigma_r^{(1)}\right)_{\max} = -P; \quad \left(\sigma_t^{(1)}\right)_{\max} = -\frac{P(2b^3 + c^3)}{2(c^3 - b^3)}, \quad (1.79)$$

$$\left(\sigma_r^{(2)}\right)_{\max} = -P; \quad \left(\sigma_t^{(2)}\right)_{\max} = -P; \quad (1.80)$$

На основе соотношений (1.78)–(1.80) рассчитаны значения P на границе магнетитовой оболочки и гематитового ядра, а также возникающие при этом напряжения. Полученные зависимости давления P от температуры охлаждения в интервале температур 1180–1050 °С позволили установить, что сжимающее давление P на границе зон в окатышах возрастает с понижением температуры от $27 \cdot 10^7$ до $48 \cdot 10^7$ Па при увеличении соотношения c/b в окатыше от 1,2 до 4,0. Наличие давления P приводит к возникновению растягивающих нормальных напряжений в тангенциальном и сжимающих в радиальном направлениях в магнетитовой оболочке, а также сжимающих нормальных напряжений в тангенциальном и радиальном направлениях в гематитовом ядре (рис. 1.42, б). Максимальные нормальные напряжения в магнетитовой оболочке наблюдаются на ее внутренней поверхности и уменьшаются в направлении к ее внешней поверхности.

Установлено, что при соотношении $c/b = 1,6$ и менее, величина растягивающих нормальных напряжений в тангенциальном направлении больше сжимающих напряжений в радиальном направлении. В этом случае наблюдается растрескивание магнетитовой оболочки.

При расчетах напряженного состояния в окатышах с трехзонной структурой предполагали, что распределение нормальных напряжений в трехзонном окатыше (рис. 1.42, в) равно алгебраической сумме соответствующих нормальных напряжений в двухзонных окатышах: магнетитовое ядро – гематитовая оболочка (рис. 1.42, а) и гематитовое ядро – магнетитовая оболочка (рис. 1.42, б).

Результаты расчетов напряжений (рис. 1.43) выявили изменение растягивающих нормальных напряжений в радиальном и сжимающих нормальных напряжений в тангенциальном направлении, возникающих на границе магнетитового ядра и гематитовой оболочки, в зависимости от соотношения c/a в окатыше при образовании на его поверхности магнетитовой пленки разной толщины h .

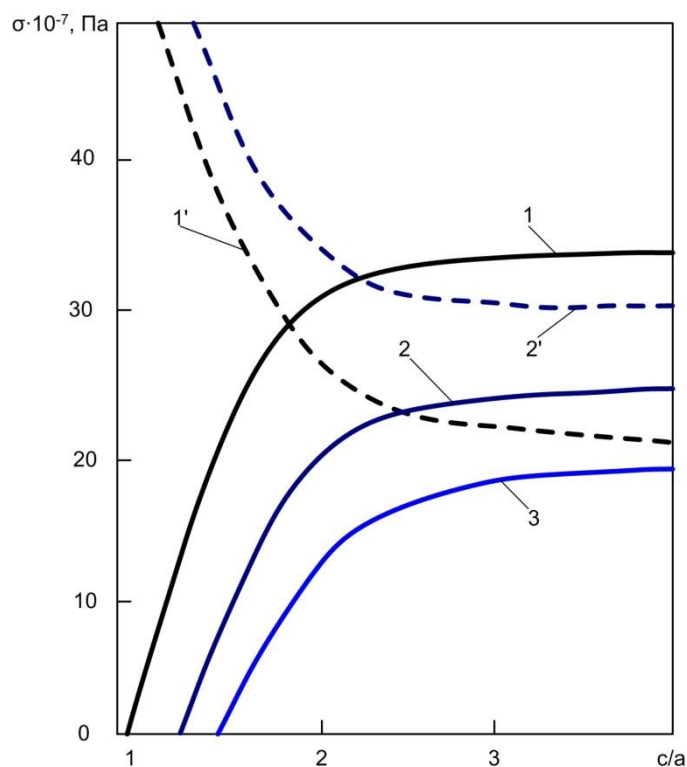


Рис. 1.43. Зависимость максимальных напряжений в гематитовой оболочке окатышей от соотношения c/a при температуре 1100 °С:

1, 2, 3 – растягивающие нормальные напряжения в радиальном направлении для двух- (1) и трехзонного (2, 3) окатышей при $h = 1$ и $h = 2$ мм соответственно; 1' и 2' – сжимающие нормальные напряжения в тангенциальном направлении соответственно для двух- и трехзонного окатышей при $h = 1$ мм

При увеличении соотношения c/a в окатыше снижаются напряжения σ_t и возрастают напряжения σ_r . Увеличение параметра h способствует уменьшению растягивающих σ_r и увеличению сжимающих σ_t напряжений на границе ядра и оболочки при соответствующих значениях c/a . Растягивающие нормальные напряжения, являющиеся основной причиной образования трещин в окатыше, уменьшаются, поэтому прочностные характеристики обожженных окатышей должны возрасти.

Полученные результаты были использованы при разработке и внедрении ряда способов изготовления прочных в исходном состоянии и при восстановлении офлюсованных окатышей КачГОКа и ССГОКа. В частности, было установлено, что частично окисленные окатыши, имеющие зональное строение и охлажденные на воздухе, обладают невысокими прочностными свойствами, что связано с наличием в них трещин на границе магнетитового ядра и гематитовой оболочки. Однако при охлаждении этих обожженных окатышей в нейтральной среде наблюдались только небольшие нитевидные трещины, не нарушающие сплошности структуры. При этом прочность офлюсованных окатышей КачГОКа увеличивалась в 4–5 раз (с 500–600 до 2000–3000 Н/окатыш), а окатышей ССГОКа – в 3–4 раза (с 1000–1100 до 3000–4400 Н/окатыш) по сравнению с охлаждением их на воздухе [55, 89].

Таким образом, рассмотренная методика позволяет проводить расчеты напряженного состояния в окатышах с разным расположением и соотношением магнетитовых и гематитовых зон и тем самым прогнозировать измерение прочности окатышей и разрабатывать рекомендации по их получению с магнетитогематитовой основой и имеющих необходимую прочность.

1.13. Термодинамика спекания железорудного окатыша

Упрочнение железорудного окатыша, как частный случай спекания поликристаллического порошка, окомкованного в виде шара, рассматривалось всеми исследователями с позиции стремления любой системы к уменьшению поверхностной энергии [31, 90–93]. При этом выделяли уменьшение пористости и усадку тела, рекристаллизацию зерен и образование единого каркаса, прочность связей которого определяет величину упрочнения окатыша. В то же время не было всей картины, показывающей не только ход процесса, но также причинно-следственные связи и энергетику спекания.

С позиций термодинамики физические процессы при спекании окатыша являются следствием изменения его состояния как термодинамической системы от исходного состояния до обожженного продукта, в результате энергетического влияния в той или иной форме воздействия. Основной термодинамической функцией, характеризующей переход термодинамической системы из одного состояния в другое, является изменение внутренней энергии. В общем случае внутренняя энергия термодинамической системы может изменяться за счет работы или теплоты, являющимися двумя формами передачи энергии, поэтому определяя величину их воздействия, можно оценить энергетическое состояние окатыша до и после термообработки.

Железная руда, в природном состоянии являющаяся кристаллическим телом, представляет собой устойчивую термодинамическую систему, находящуюся в равновесном состоянии. Для вывода системы (куска руды) из состояния стабильного равновесия необходима затрата работы, которая позволила бы при последующей термообработке получить необходимый продукт. Механическая работа по измельчению руды создает условия для вывода системы из равновесия за счет появления свободной энергии $Z > 0$ при образовании мелких зерен с развитой удельной поверхностью. При этом произошло увеличение внутренней энергии системы dU и теплоты δQ , которой система обменивается с окружающей средой.

В соответствии с первым законом термодинамики механическая работа идет на увеличение

$$\delta Q = dU + \delta L, \quad (1.81)$$

где δL – работа.

Новое состояние термодинамической системы (концентрата) характеризуется увеличением внутренней энергии dU , переданной в форме механической работы разрушения кусков руды, т. е. работой по преодолению когезионных сил. Внутренняя энергия возрастает за счет увеличения свободной поверхностной энергии Гиббса [94]:

$$dU = dZ_{\text{пов}}. \quad (1.82)$$

Величина свободной энергии определяется удельной поверхностной энергией α и поверхностью зерен S :

$$dZ_{\text{пов}} = \alpha dS. \quad (1.83)$$

Энергетические затраты на получение концентрата при измельчении руды составляют 20–26 кВт·ч/т в зависимости от удельной поверхности зерен ($S_{\text{уд}} = 130\text{--}200 \text{ м}^2/\text{кг}$), что составляет 72–94 кДж/кг [95]. Исходя из этого удельная энергия разорванных межатомных связей на поверхности зерен, т. е. поверхностное натяжение, будет на уровне $\alpha = 0,5\text{--}0,6 \text{ кДж/м}^2$.

Исходный окатыш – спрессованное поликристаллическое тело с разветвленной сетью межзеренных границ – открытая термодинамическая система, обменивающаяся с внешней средой материалом и теплотой. Прочность влажного окатыша обусловлена силами капиллярного натяжения воды (7–15 Н/окатыш) с энергией уплотнения, равной 1 кДж/кг [96]. Прочность сухого окатыша зависит от прочности молекулярной связи между поверхностями соприкасающихся частиц. После высыхания объем окатышей уменьшается (около 10 %), а прочность увеличивается. Процесс сближения зерен концентрата сухого окатыша определяется силами стягивания, стремящимися уменьшить свободную энергию. Поскольку уменьшение поверхности незначительно, то и прочность сухого окатыша не превышает 20–40 Н/окатыш.

Термодинамическое состояние исходного окатыша можно выразить уравнением в интегральной форме [97]:

$$U' = TS + Z'_{\text{пов}}, \quad (1.84)$$

где U' – внутренняя энергия исходного окатыша;

T – температура;

S – энтропия;

TS – часть внутренней энергии (связанная), которую нельзя превратить в работу;

$Z'_{\text{пов}}$ – свободная часть внутренней энергии, превращаемая в работу.

Свободную энергию окатыша определяют из выражения

$$Z = \alpha S'_{\text{ок}}, \quad (1.85)$$

где $S'_{\text{ок}} = S_{\text{уд}} m$ – суммарная поверхность зерен концентрата в окатыше;

m – масса окатыша.

Для исходного окатыша $d = 0,014$ м и массой $m = 0,005$ кг величина свободной энергии, в зависимости от суммарной поверхности зерен $F' = 0,65–1,0$ м² [98], будет в пределах 325–500 Дж/окатыш. Так как наиболее устойчива система с наименьшей свободной энергией, то любой процесс, сопровождающийся уменьшением поверхности раздела фаз и поверхностного натяжения, будет идти самопроизвольно.

Диффузия, как и многие другие превращения, является активационным процессом. Это означает, что для ее осуществления требуется некоторая избыточная энергия. Энергия активации – это та наименьшая избыточная энергия, которую должен накопить атом, чтобы совершить диффузионный скачок – перейти из одного узла в другой и затратить работу для преодоления некоторого барьера $L \sim \exp(-\Delta Z/RT)$, где ΔZ – изменение изобарно-изотермического потенциала; R – универсальная газовая постоянная.

Нагрев при термообработке окатыша приводит к развитию процесса спекания, движущейся силой которого является поверхностная энергия Гиббса, а развитие процесса инициируется подводимой теплотой, поскольку температура определяет, главным образом, кинетику спекания, т. е. время превращения [99]. При нагреве тела подводимая к нему теплота расходуется в основном на увеличение внутренней энергии – кинетической энергии тепловых колебаний атомов и потенциальной энергии взаимодействия частиц в узлах кристаллической решетки.

В соответствии с первым законом термодинамики подводимая к окатышам теплота повышает их энтальпию

$$\delta Q = dU + p dV = dH, \quad (1.86)$$

где H – энтальпия.

Упрочнение окатышей при обжиге рассматривается как процесс сближения и спекания рудных зерен концентрата. Спекание – диффузионный процесс, связанный с перемещением атомов, направленный на образование межатомных связей на свободных поверхностях между частицами. Перемещение атомов обусловлено энергией активации, для чего атомам надо накопить дополнительную энергию для преодоления энергетического барьера, чтобы диффузионный скачок атома мог осуществиться. Нагрев, увеличивая энтальпию окатыша, повышает внутреннюю энергию, т. е. энергию атомов до энергии активации, расходуемую для осуществления процесса спекания. Повышение энтальпии окатыша активизирует физико-химические превращения и увеличивает количество энтропии в системе. Из уравнения Гиббса–Гельмгольца для энергии активации можно написать [100]

$$dZ_{\text{акт}} = dH - T dS \quad (1.87)$$

или

$$\Delta Z_{\text{акт}} = \int_{T_0}^T C_P dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_P dT}{T}. \quad (1.88)$$

После интегрирования получим следующее выражение:

$$\Delta Z_{\text{акт}} = C_P (T - T_0) - (T C_P \ln \frac{T}{T_0}). \quad (1.89)$$

Влияние температуры при нагреве лебединских окатышей на энергетику спекания показано на рис. 1.44.

Общую величину потенциала Гиббса для окатыша при нагреве можно определить из соотношения

$$Z_{\Sigma} = Z_{\text{пов}} + Z_{\text{акт}}. \quad (1.90)$$

В результате спекания энергия Гиббса расходуется на работу по активированию атомов и перемещению массы вещества через границы фаз. Полезная работа, направленная на упрочнение окатыша, будет определяться энергией активации и количеством поверхностной энергии, затраченной на процесс спекания

$$L = Z_{\text{акт}} + \Delta Z_{\text{пов}}. \quad (1.91)$$

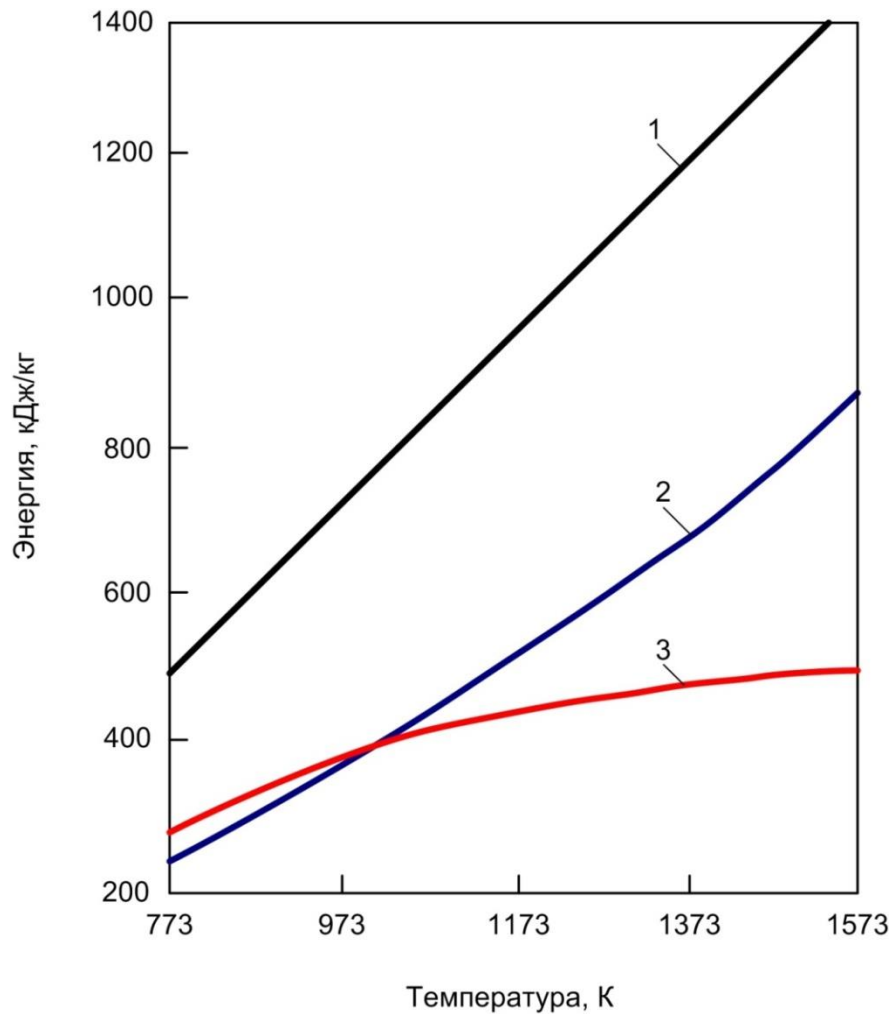


Рис. 1.44. Зависимость энергии при нагреве окатышей от температуры:
1 – энthalпия; 2 – свободная энергия; 3 – связанная энергия

Следовательно, энергия, подведенная к окатышу, расходуется на полезную работу и на увеличение энтропии.

$$Q + Z_{\text{пов}} = L + T_0 \Delta S. \quad (1.92)$$

Таким образом, движущей силой процесса спекания окатыша является стремление термодинамической системы к уменьшению свободной энергии путем диффузии атомов, накапливающих избыточную энергию за счет увеличения энтальпии. При этом силы молекулярной связи частиц на поверхностях соприкосновения в исходном окатыше заменяются силами межатомного взаимодействия на поверхностях спекания, т. е. реализуется превращение ван-дер-ваальсового взаимодействия между контактирующими поверхностями в когезионное.

Процесс спекания окатыша по своей физической сути разделяется на три стадии, отличающиеся по скорости усадки и изменению пористости.

Первая стадия обусловлена силами стягивания частиц, стремящимися уменьшить поверхностную энергию частиц за счет взаимного скольжения соприкасающихся зерен, их уплотнением относительно друг друга, с образованием единого каркаса и характеризуется высокой скоростью усадки.

Вторая стадия определяется интенсивной граничной диффузией, стремящейся уменьшить поверхность пор. Скорость усадки резко падает, размер пор увеличивается.

Третья стадия является самой медленной, характеризуемая объемной диффузией. Образуются замкнутые крупные поры. Пористость постепенно уменьшается за счет выхода пор на поверхность, окатыш уплотняется, скорость усадки очень мала. Развивается процесс рекристаллизации, сопровождаемый изменением границ и ростом зерен.

Таким образом, при спекании наблюдаются три процесса: усадка, изменение формы зерен и рост кристаллических зерен.

Поверхностная энергия Гиббса может быть полностью реализована в результате спекания при условии однородной пористости исходного окатыша. Неоднородное распределение пор по размерам является причиной неодинаковой внутренней усадки, когда объемы с мелкими порами уплотняются в большей степени, чем с крупными порами.

Этому способствует наличие в исходных окатышах агломератов частиц, приводящее к появлению крупных пор [101]. С увеличением скорости спекания, чему способствует высокая скорость нагрева, локализация уплотнения и соответственно неоднородность пористости возрастает [102]. Кроме того, объем крупных пор будет расти за счет мелких и может привести к полному поглощению мелких пор крупными. При существенном повышении температуры и увеличении времени обжига окатышей размер крупных пор уменьшается, что снижает локальную неоднородность усадки и размера пор. С ростом температуры уменьшается и величина остаточных напряжений, но

при этом развивается процесс рекристаллизации в результате переноса вещества, при общей границе, с зерна малого размера на зерно большего размера. Движущая сила рекристаллизации определяется стремлением системы перейти в более равновесное состояние с меньшей суммарной поверхностью границ. В результате спекания обожженный окатыш представляет собой деформированное псевдокристаллическое тело с остаточной пористостью и на 80–95 % сократившейся поверхностью пор.

Термодинамическая система нового состояния (обоженный окатыш) характеризуется уменьшенной величиной внутренней энергии, поскольку большая часть поверхностной энергии израсходована на работу сил диффузии атомов при спекании [8]:

$$U'' = TS + Z''_{\text{пов}}. \quad (1.93)$$

Величина работы (энергии) спекания обожженных окатышей возрастает в соответствии с уменьшением поверхностной энергии:

$$L_{\text{спек}} = \Delta Z_{\text{пов}}, \quad (1.94)$$

где $\Delta Z_{\text{пов}} = Z'_{\text{пов}} - Z''_{\text{пов}}$.

Напряжение, характеризующее прочность структуры обожженного окатыша, составит

$$\sigma = L_{\text{спек}}/V_{\text{ок}}, \text{ МПа}, \quad (1.95)$$

где $V_{\text{ок}}$ – объем окатыша.

Для окатышей диаметром 0,014 м эта величина составит при $\Delta Z = Z'$

$$\sigma = (325 - 500)/1,4 \cdot 10^{-6} = 227 - 350 \text{ МПа}.$$

Степень спекания определяется величиной предельных напряжений, при которых получает развитие процесс разрушения окатышей. Рассмотрим метод оценки предельных напряжений в окатышах с помощью анализа напряженного состояния шара, прижатого к плоскости силой P и вызывающей его разрушение. Максимальное сжатие локализовано в центре площадки контакта, тогда предельное напряжение можно определить из выражения [103]

$$\sigma_0 = 1,5P/\pi r^2, \quad (1.96)$$

где r – радиус контактной поверхности.

Определяя нагрузку P , приводящую к разрушению шара диаметром D , можно вычислить и предельные значения напряжений.

Радиус кривизны поверхности окатыша меняется и обычно не совпадает со средним радиусом. Это создает принципиальную трудность к применению расчетного метода нахождения предельных напряжений. Методика экспериментального определения контактной площадки изложена в работе [91]. Результатом явилась зависимость радиуса контактной площадки от диаметра окатыша и приложенной нагрузки

$$r = 0,5 \sqrt[3]{DP}, \quad (1.97)$$

где D – диаметр окатыша, мм;

P – нагрузка, кН.

Объединив формулы (1.96) и (1.97), получим для расчета предельных напряжений зависимость

$$\sigma_0 = 1900 \sqrt[3]{P/D^2}. \quad (1.98)$$

В качестве нагрузки P используется контракционная прочность (прочность на сжатие, кПа), вызывающая хрупкое разрушение окатыша. На рис. 1.45 представлена расчетная зависимость предельных напряжений от контракционной прочности лебединских окатышей.

Теоретическая прочность материала $(1-4)10^4$ МПа, обычная прочность $(10-10^3)$ МПа. Дефекты в неоднородности строения реальных тел приводят к неравномерности нагрузки на межатомные связи – возникают локальные перенапряжения, когда нагрузка во много раз превышает среднюю нагрузку по сечению тела [104].

Измеряя величину контракционной прочности обожженных окатышей, можно рассчитать работу, затраченную на процесс спекания (Дж/ок),

$$L = \sigma_0 V_{ок} = \sqrt[3]{PD^7}, \quad (1.99)$$

где P – нагрузка кН,

D – диаметр окатыша мм.

На основании выполненных термодинамических расчетов можно сделать следующие выводы:

- исходный железорудный окатыш представляет собой неравновесную термодинамическую систему, обладающую значительной свободной энергией (поверхностной энергией Гиббса);
- количество свободной энергии определяется удельной поверхностью зерен концентрата;
- спекание и упрочнение окатыша обусловлено уменьшением свободной энергии;

- температура обжига определяет степень реализации (уменьшения) свободной энергии, а тем самым и контрактционную прочность окатыша.

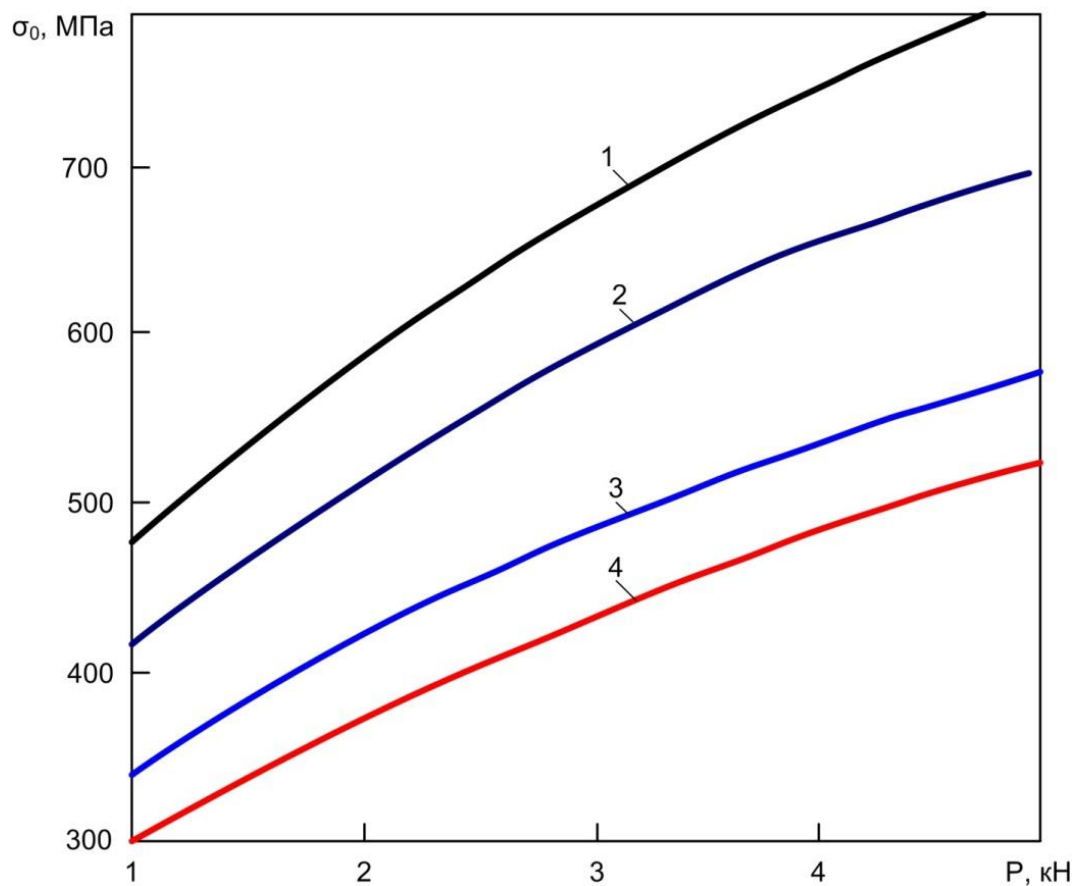
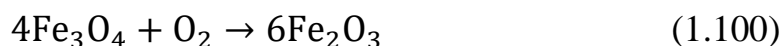


Рис. 1.45. Зависимость предельных напряжений от контрактционной прочности лебединских окатышей:
1 – диаметр окатыша 8 мм; 2 – 10 мм; 3 – 14 мм; 4 – 16 мм

Таким образом, расход полезной энергии на упрочнение окатыша зависит от величины контрактционной прочности обожженного окатыша. Расход полезной энергии на обжиг окатышей определяется величиной энергии, затраченной на активацию процесса спекания.

1.14. Исследование массообмена при окислительном обжиге офлюсованных окатышей

Тепловая обработка слоя офлюсованных железорудных окатышей сопровождается (наряду с теплообменом между газом-теплоносителем и слоем материала) переносом массы вещества как в целом по слою, так и в пределах отдельных окатышей [104]. В окатыше возникает, с одной стороны, поток кислорода, участвующего в окислении зерен магнетита, а с другой – встречный поток диоксида углерода, являющегося продуктом разложения карбонатов. Следовательно, основными источниками, генерирующими потоки массы вещества при упрочняющем обжиге офлюсованных магнетитовых окатышей, являются реакции окисления магнетита до гематита



и разложения карбонатов (обычно кальция и магния)



В процессе термической обработки неизбежно взаимное наложение этих потоков, несмотря на различие начальных температур их возникновения и продолжительности существования. Кинетика протекания реакций (1.100) и (1.101) зависит от режима нагрева материала и влияет на характер теплообмена, т. к. процессы окисления и разложения карбонатов протекают с выделением и поглощением теплоты, т. е. сопряжены с процессами, определенным образом происходящими во времени [40].

Основная задача расчета процессов массопередачи заключается в определении коэффициентов пропорциональности в уравнениях кинетики или коэффициентов массообмена [105]. Аналитическое определение коэффициентов массообмена при обжиге окатышей [42, 44] весьма сложно и требует знания многих дополнительных величин. Более перспективно экспериментальное определение этих коэффициентов.

В слое физико-химические процессы могут протекать в пространстве между окатышами, в порах материала, а также на поверхности раздела фаз. В процессе термической обработки окатышей решающее значение имеют гетерогенные процессы, связанные не только с удалением влаги, но и с окислением магнетита, разложением карбонатов [44]. Перенос теплоты и массы, таким образом, осуществляется не только в пределах самих окатышей, но и через поверхность раздела между твердой и газовой фазами.

Относительно механизма окисления магнетитовых окатышей необходимо отметить следующее. Окисление сферических окатышей происходит концентрическим фронтом от периферии к центру [42, 44, 106]. Причем кислород, расходуемый на окисление, последовательно преодолевает сопротивление газового слоя вокруг окатыша, затем в его порах и, попадая на границу реагирования, сопротивление химического взаимодействия [107]. При обжиге окатышей в потоке газа внешнее диффузионное сопротивление уменьшается с повышением скорости движения газа и для реальных условий становится пренебрежимо малым в сравнении с внутренним диффузионным сопротивлением [42, 44, 108]. Химическая кинетика протекания реакции окисления магнетита до гематита практически не влияет на общую продолжительность массообменных процессов. Этот же вывод подтверждается величинами энергии активации, представленными в работе [109].

Сравнение данных о константах скорости окисления Fe_3O_4 до Fe_2O_3 в атмосфере кислорода при диффузии его через слой твердого оксида Fe_2O_3 с найденными значениями константы окисления в атмосфере воздуха показывает, что последние на два порядка меньше первых. Влияние состава газа указывает на то, что при обжиге окатышей действует механизм диффузии кислорода не в твердой, а в газовой фазе, находящейся в порах окатыша.

Процессам массообмена в пористых телах посвящен ряд работ [38, 90, 106, 110]. В них предложено рассматривать диффузию газового компонента к поверхности реагирования по схеме газ – твердое тело. Такой подход не позволяет учитывать влияние ряда факторов (состава газовой фазы, давления в системе и др.), а также индивидуальных свойств материала на протекание массообменных процессов при обжиге окатышей в слое. Следует отметить, что поток массы диффундирующего газового компонента (например, кислорода) развивается преимущественно в порах материала [111, 112] и зависит от их строения и размеров. Так, если длина свободного пробега газовых молекул меньше радиуса пор, то характер диффузии кнудсеновский, а в противном случае – свободный. По имеющимся в литературе данным [113–115] размер пор окисленных магнетитовых окатышей составляет 0,5–3,0 тыс. нм, а длина свободного пробега молекулы кислорода при 1000 °С [116] составляет примерно 400 нм. Следовательно, в порах образовавшегося слоя гематита преобладает свободная диффузия.

Доставка кислорода к поверхности реагирования зависит только от строения капилляров и определяется лабиринтным фактором, характеризующим влияние свойств материала на протекание диффузионных процессов [111, 117]. Данные, описывающие изменение этого

или аналогичного параметра с температурой для железорудных окатышей, получены в работе [118]. Молекулы кислорода, достигнув границы раздела фаз магнетит – гематит, должны вступать в реакцию и переходить из газообразной фазы в твердую, что должно приводить к созданию разрежения в порах и, вследствие этого, к всасыванию новых объемов газа. Однако при изучении механизма окисления магнетитовых окатышей [42] влияние данного явления на скорость и ход процесса не обнаружено. Предложенное в работе [42] уравнение кинетики для диффузионной области поэтому имеет вид, аналогичный уравнению, описывающему кинетику восстановления оксидов железа [110] (позднее предлагаемую автором для расчета окислительных процессов [90]).

Приведенное в работах [42, 44] уравнение кинетики окисления получено для случая, когда начальная степень окисления окатыша равна нулю, а концентрация кислорода в газовом потоке постоянна. Это ограничивает его применение для анализа работы промышленных агрегатов, т. к. при переходе из одной технологической зоны в другую степень окисления окатышей отлична от нуля, а концентрация кислорода в газе-теплоносителе существенно изменяется.

Для общего случая краевых условий

$$\psi_{\tau=0} = \psi_0 \text{ и } C_{O_2} = \text{const} \quad (1.102)$$

решение уравнения кинетики окисления имеет следующий вид:

$$1/3\psi + 1/2(1 - \psi)^{\frac{2}{3}} = 1/3\psi_0 + 1/2(1 - \psi_0)^{2/3} - k\tau, \quad (1.103)$$

где ψ_0 и ψ – степени окисления окатыша в начальный и текущий моменты времени, доли ед.;

C_{O_2} – концентрация кислорода в газовом потоке, доли ед.;

τ – продолжительность процесса, с;

k – константа скорости окисления, с^{-1} .

В работе [44], как и в ряде других, при рассмотрении диффузионных процессов в пористых телах предложено использовать для расчетов эффективный коэффициент диффузии кислорода к фронту реагирования, найденный для системы газ–твердое тело. Такой подход методически прост, но ограничивает использование экспериментальных данных, т. к. в действительности диффузионный перенос осуществляется через газовый слой, заполняющий поры окатыша [106], и коэффициент диффузии в этом случае зависит от состава газовой фазы. Поэтому изменение свойств материала, влияющих на диффузионные процессы, логичнее представлять в зависимости от температуры, а состав газовой фазы учитывать для каждого конкретного случая.

Ниже будет показано, что такой учет состава газа особенно важен для процесса обжига окатышей.

Зависимость константы скорости окисления k от характеристик газа-теплоносителя и свойств материала приведена в работе [42]. После ряда преобразований она принимает следующий вид:

$$k = D_{O_2} P_0 \frac{1}{r^2} \frac{M}{RT} \frac{9}{\rho g_{FeO}^H} \frac{\varepsilon}{k_1(1-\varepsilon)^2} \ln \frac{1-C_P}{1-C_{O_2}}, \quad (1.104)$$

где D_{O_2} — коэффициент диффузии кислорода в газовой фазе, м²/с;

P_0 — давление, при котором определялась величина ψ , Па;

r — радиус окатыша, м;

M — молекулярная масса кислорода, кг/моль;

R — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);

T — температура, К;

ρ — истинная плотность окатыша, кг/м³;

g_{FeO}^H — начальное содержание монооксида железа в окатышах, доли ед.;

ε — пористость окатышей, доли ед.;

k_1 — безразмерный множитель, учитывающий форму частиц;

C_P — равновесное парциальное давление кислорода по реакции $Fe_3O_4 \leftrightarrow Fe_2O_3$, доли ед.

Необходимо отметить, что величины D_{O_2} и T следует определять при температуре материала, т. к. газ, заполняющий поры окатыша, является термически тонкой средой.

Величина $\varepsilon/k_1(1-\varepsilon)^2 = \varepsilon(T)$, входящая в формулу (1.104), характеризует влияние свойств материала на процесс диффузии кислорода к поверхности реагирования. Так как теоретически возможно представить только качественную картину изменения этой составляющей выражения (1.104), для ее практического применения при использовании выражений (1.103) и (1.104) были проанализированы результаты лабораторных исследований [119].

Обработка экспериментальных данных [119] показала, что функция $\varepsilon(T)$ имеет экстремальный характер (рис. 1.46) и приближенно представляется в виде

$$\varepsilon(T) = a \left(\frac{T}{1000} \right)^b \exp \left(d \frac{T}{1000} \right), \quad (1.105)$$

где a , b и d — постоянные (для известняка $a = 705,2$; $b = 10,73$; $d = -8,712$, а для доломита $a = 2094$; $b = 12,37$; $d = -9,991$).

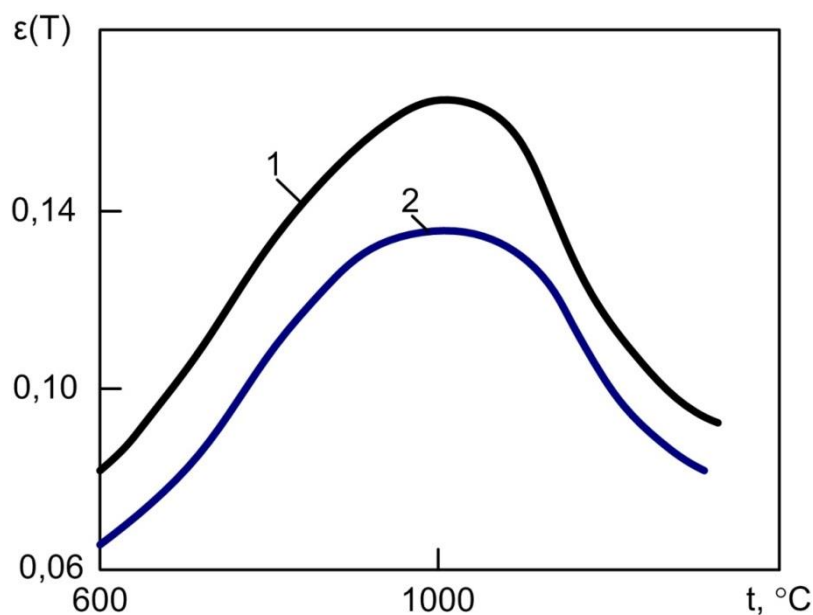


Рис. 1.46. Зависимость функции $\varepsilon(T)$, характеризующей свойства материала от температуры, для окатышей основностью 1,34:

1 – для окатышей, офлюсованных известняком;
2 – для окатышей, офлюсованных доломитом

Свойства железорудных окатышей в процессе нагрева претерпевают изменения. Так, например, в пределах до 1000 °C совершаются процессы рекристаллизации [120], в связи с этим возможное увеличение реакционной поверхности и пористости приведет к возрастанию величины $\varepsilon(T)$.

Уменьшение этой функции при $t > 1000$ °C связано с развитием твердофазного спекания зерен, появлением жидких фаз, перекрывающих поры, а значит, и уменьшением доли широко разветвленных мелких и открытых пор [44, 121].

Состав газовой фазы оказывает влияние на окислительные процессы, происходящие при обжиге магнетитовых окатышей. В реальных условиях диффузия кислорода протекает в смеси газов, представляющих собой продукты сгорания жидкого или газообразного топлива, заполняющие поры материала.

Коэффициент диффузии компонента k в смеси с i инертными составляющими равен [105]:

$$D_k = (1 - y_k) \left[\sum_1^i (y_i / D_{ik}) \right]^{-1}, \quad (1.106)$$

где D_{ik} – коэффициент диффузии для двойных газовых систем $i \rightleftharpoons k$;
 y_k, y_i – мольные доли компонентов газовой смеси.

Были проведены расчеты по определению коэффициента диффузии кислорода в продуктах сгорания природного газа пяти месторождений (Северо-Ставропольского, Березовского, Шебелинского, Дашаевского, Газлинского), а также смеси доменного газа с природным (в соотношении 1:1 и 7:3) и малосернистого мазута при изменении коэффициента расхода воздуха (α) от 1,5 до 3,0 и температуры газа от 165 до 1400 °С. Расчеты показали, что для всех видов природного газа коэффициент D_{O_2} при одной и той же температуре практически одинаков. Характерной особенностью природного газа является большая величина отношения объема воздуха, идущего на горение, к объему газа. Это обеспечивает преимущественное содержание в продуктах горения азота, чем и объясняется примерное постоянство величины D_{O_2} для газа разных месторождений.

По этой же причине значения коэффициента диффузии в воздухе и продуктах сгорания природного газа весьма близки. Так, при 1100 °С и $\alpha = 1,5$ в атмосфере азота $D_{O_2} = 3,334 \cdot 10^{-4}$, а в атмосфере продуктов сгорания природного газа – $3,354 \cdot 10^{-4}$ м²/с, т. е. различается менее чем на 1 %.

Для продуктов сгорания мазута это различие тоже не существенно, т. к. в этом случае $D_{O_2} = 3,277 \cdot 10^{-4}$ м²/с (различие порядка 1,5 %). При таких же условиях в продуктах сгорания обогащенного доменного газа $D_{O_2} = 3,250 \cdot 10^{-4}$ м²/с, а отличие его от величины, соответствующей двойной системе $N_2 \rightleftharpoons O_2$, не превышает 3,9 %. Необходимо иметь в виду, что коэффициент D_{O_2} в реальных условиях будет ниже, т. к. величина α при сжигании обогащенного доменного газа при необходимости достижения технологических температур будет ниже 1,5. Это приведет к повышению в газе содержания CO_2 и уменьшению содержания азота.

При высококалорийных топливах (природный газ, мазут) коэффициент диффузии кислорода в многокомпонентной смеси дымовых газов, независимо от величины коэффициента расхода воздуха α , отличается от коэффициента для двойной системы $N_2 \rightleftharpoons O_2$ не более чем на 2 %. Это объясняется большой величиной отношения объема воздуха, расходуемого на горение, к объему высококалорийного топлива ($V_{\text{возд}}/V_{\text{газ}} \approx 10$ даже при $\alpha = 1$), что обеспечивает преимущественное содержание азота в продуктах сгорания.

Для случая обжига офлюсованных окатышей в температурных интервалах, соответствующих процессу разложения карбонатов, определение коэффициента диффузии усложняется. Диффузионные процессы можно представить двумя моделями [106]. Если реакция

(1.101) протекает достаточно медленно и давление в порах окатышей не превышает давления газа – теплоносителя, то процесс находится в области действия второго закона Фика, а величина D_{O_2} будет изменяться за счет изменения мольных долей всех компонентов газа в порах окатышей. Если же процесс разложения протекает быстро, в порах создается избыточное давление и диффузия затормаживается.

Для выявления модели массообмена в период разложения карбонатов проводили опыты по изучению кинетики процесса окисления и декарбонизации при скоростях нагрева, которые имеют место в промышленных агрегатах. Окатыши, содержащие 9 % известняка, нагревали в потоке воздуха и непрерывно фиксировали изменение их массы [73]. Согласно стехиометрическому уравнению (1.101), уменьшение массы образца при полном разложении карбонатов должно составлять 3,96 %, что и наблюдалось при скорости нагрева $v_t = 1100$ °С/мин, когда декарбонизация значительно опережает окисление. При $v_t = 30$ °С/мин, что соответствует условиям нагрева во вращающейся печи, заметное разложение карбонатов начинается выше 700 °С и завершается примерно при 930 °С. Изменение массы образца в этом случае составляет всего 3 %. Следовательно, в период разложения карбонатов кальция окислительные процессы продолжают.

Расчеты, выполненные с использованием опытных данных, показали, что на $2,4 \cdot 10^{-3}$ молей кислорода, поглощенного в результате окисления магнетита, выделяется $1,7 \cdot 10^{-3}$ молей диоксида углерода [104]. Хорошая соизмеримость потоков свидетельствует о том, что в указанных условиях обжига CO_2 будет выделяться из пор окатыша диффузионным путем, а повышения давления, тормозящего перенос кислорода, не происходит. Если выбранная модель процесса справедлива, то разложение карбонатов начнется после того, как материал нагреется до температуры, при которой равновесное парциальное давление P_{CO_2} станет равным парциальному давлению CO_2 в потоке. Это явление должно сопровождаться температурной остановкой [110].

Однако в условиях обжига окатышей диоксид углерода, выделяющийся в газовую фазу, заполняющую поры, повышает его парциальное давление и этим создает предпосылку к тому, что в дальнейшем процесс разложения может идти лишь с повышением температуры. При достижении температуры, при которой $P_{CO_2} = f(t_M)$ становится равным давлению в газовом потоке ($P_{общ}$), предпосылки к дальнейшему повышению температуры отсутствуют. Но то обстоятельство, что нагревается малое количество карбонатов в смеси с концентратом, должно привести лишь к замедлению процесса нагрева. После завершения диссоциации карбонатов скорость нагрева должна возрасти.

Такая картина изменения температуры окатыша действительно наблюдалась при $v_t = 100$ °С/мин (рис. 1.47), что характерно для условий обжига на конвейерных машинах. При достижении температуры 860–880 °С обнаруживается достаточно заметное уменьшение скорости нагрева, а при температуре порядка 910 °С, она вновь возрастает.

Пользуясь зависимостью давления диссоциации тонкодисперсного карбоната кальция от абсолютной температуры [110]

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 8600/T + 7,5, \quad (1.107)$$

найдем температуру, при которой $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$, и сравним ее с результатами опыта (табл. 1.33). Как видно из приведенных данных, экспериментальные значения температуры, соответствующей началу интенсивного разложения карбонатов, несколько ниже расчетных, что вполне объяснимо по причине более раннего развития диссоциации в присутствии оксидов кремния и железа, а также образования ферритов и силикатов кальция [16].

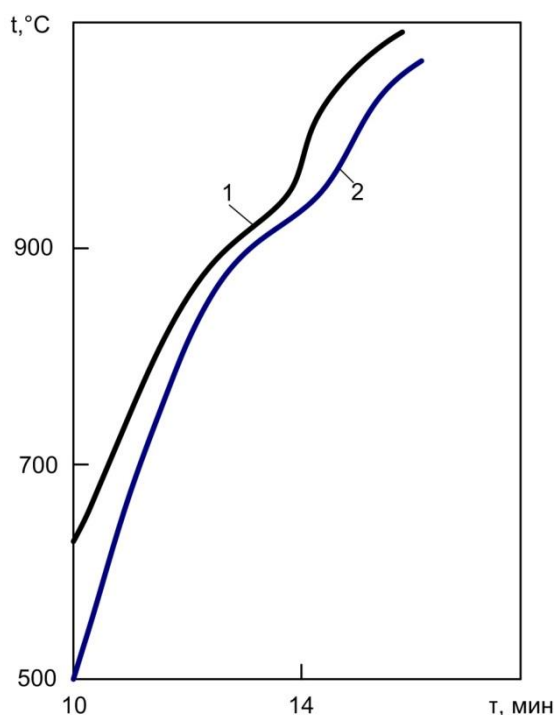


Рис. 1.47. Изменение температуры офлюсованных окатышей в условиях окислительного обжига на поверхности слоя (1) и на расстоянии 50 мм от поверхности (2)

Формулу (1.107) можно использовать для определения равновесного парциального давления диоксида углерода P_{CO_2} в порах окатыша в период разложения карбонатов, когда мольная доля CO_2 равна

$$Y'_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{общ}}, \quad (1.108)$$

а мольные доли остальных компонентов определяются по формуле

$$Y'_j = Y_j(1 - Y'_{\text{CO}_2})/(1 - Y_{\text{CO}_2}), \quad (1.109)$$

где Y'_j и Y_j – мольные доли компонента j соответственно в поре и потоке газа;

Y'_{CO_2} и Y_{CO_2} – мольные доли CO_2 в поре и потоке газа.

Таблица 1.33

Температура начала процесса диссоциации и достижения $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$

Номер опыта	Барометрическое давление $P_{\text{общ}}$, мм рт. ст.	Содержание CO_2 в газе – теплоносителя, %	Температура начала разложения CaCO_3 , °C	Температура, при которой $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$, °C	
				расчет	опыт
1	758	8,8	742	887	860–880
2	733	–	–	880	860–880
3	750	10,8	760	885	860–880

Выделяющийся в газовую фазу диоксид углерода должен снижать процентное содержание кислорода в потоке теплоносителя. Однако расчеты показывают, что на 1 м³ газа – теплоносителя выделяется примерно 0,015 м³ CO_2 , что соответствует снижению концентрации кислорода на 1,5 %. При рассмотрении процессов окисления магнетита таким изменением концентрации кислорода можно пренебречь.

Коэффициент диффузии кислорода определяли по формуле (1.106), но с учетом действительного содержания газовых компонентов в порах окатыша (см. формулы (1.108) и (1.109)). Расчеты по изменению величины D_{O_2} проводили применительно к нагреву офлюсованных окатышей в атмосфере продуктов сгорания природного газа, мазута и обогащенного доменного газа (70 % доменного газа + 30 % природного газа) при общем давлении в системе 730 и 760 мм рт. ст. [122]. Из результатов расчета (рис. 1.48) следует, что с повышением температуры до 800 °C скорость возрастания коэффициента D_{O_2} сни-

жается, а выше 800–810 °С значение этого коэффициента уменьшается за счет насыщения пор окатыша диоксидом углерода [123].

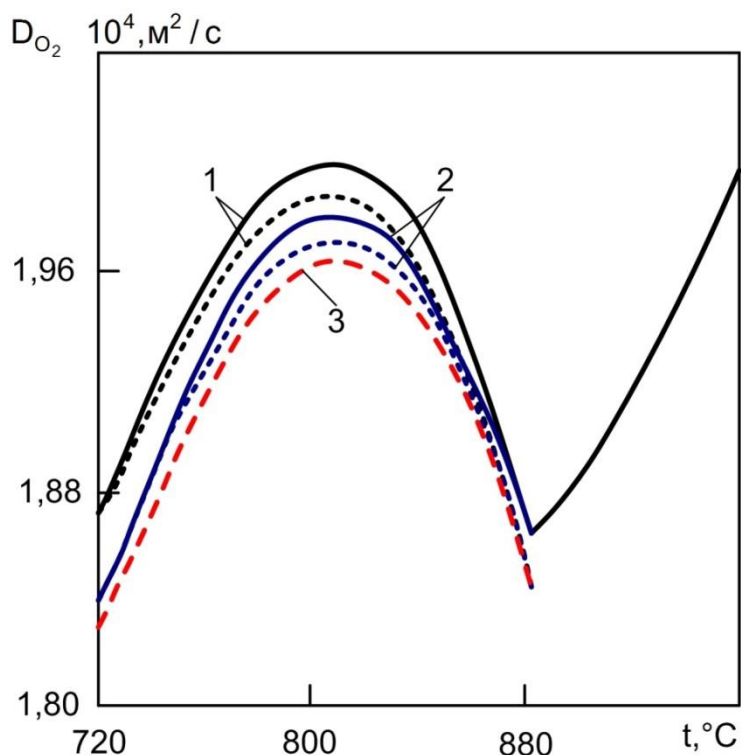


Рис. 1.48. Изменение коэффициента диффузии кислорода при обжиге офлюсованных окатышей продуктами сгорания природного газа (1), мазута (2) и обогащенного доменного газа (3) в температурных интервалах разложения CaCO_3 при давлении 730 мм рт. ст. (пунктирные линии) и 760 мм рт. ст. (сплошные линии)

С момента, когда $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$, и до завершения разложения углекислых соединений можно считать, что диффузия кислорода осуществляется в атмосфере диоксида углерода, а величину D_{O_2} следует определять для двойной системы $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2$. В условиях разложения карбонатов коэффициент диффузии кислорода снижается до 40 % (по сравнению с его значением, относящимся к продуктам сгорания жидкого или газообразного топлив). Это явление особенно важно для случая, когда в качестве флюсующей добавки применяется доломит. При этом температурный интервал разложения карбонатных соединений существенно растягивается, т. к. начало разложения смещается в область более низкой температуры.

Получим выражение для коэффициента массообмена. Для этого найдем приращение массы материала ΔG_M за интервал времени, в течение которого степень окисления изменится на величину $\Delta \psi$:

$$\Delta G_M = 1/9 \rho g_{\text{FeO}}^{\text{H}} (1 - \varepsilon) (1 - f) \Delta \psi \Delta V. \quad (1.110)$$

В то же время величина ΔG_M пропорциональна разности концентраций кислорода на поверхности реагирования (граница раздела фаз Fe_3O_4 и Fe_2O_3) и внешней поверхности окатыша, а также продолжительности протекания процесса:

$$\Delta G_M = K_V (C - C_P) \Delta V \Delta \tau. \quad (1.111)$$

Приравнивая выражения (1.110) и (1.111) между собой, после ряда преобразований с учетом уравнения (1.105) получим

$$K_V = 3D_{O_2} \frac{1-f}{r^2} P(h) \frac{M}{RT} a \left(\frac{T}{1000} \right)^b \exp \left(d \frac{T}{1000} \right) \left(\frac{1}{1-(1-\psi)^{\frac{1}{3}}} - 1 \right) \frac{1-\varepsilon}{C-C_P} \ln \frac{1-C_P}{1-C}. \quad (1.112)$$

В уравнениях (1.110)–(1.112) $1/9$ – коэффициент, учитывающий массу кислорода, расходуемую на окисление единицы массы FeO до Fe_2O_3 ;

f – порозность слоя, доли ед.;

ΔV – элемент объема слоя, $\text{м}^3/\text{м}^2$;

K_V – объемный коэффициент массообмена, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$;

C – парциальное давление кислорода в пограничном слое, доли ед.;

$\Delta \tau$ – время протекания процесса, с;

$P(h)$ – изменение общего давления газа по высоте слоя, Па.

Практическое использование уравнения (1.112) затруднено из-за необходимости знания большого количества дополнительных величин. Аналитическое определение коэффициентов массообмена при обжиге окатышей (как отмечалось выше) также весьма сложно. Совместное решение уравнений тепло- и массообмена было бы полезным при использовании теоретических зависимостей коэффициентов массообмена от температуры, которые пока не найдены и вряд ли будут найдены в ближайшее время. Поэтому ниже приводятся результаты экспериментального определения этих коэффициентов.

Опыты проводили на установке, состоящей из обжиговой чаши диаметром 200 мм, газового горна, баллонов с пропан-бутановой смесью, регулирующей и контрольно-измерительной аппаратуры. Сырые окатыши диаметром 14–15 мм готовили на чашевом грануляторе из тщательно перемешанной шихты состава, %: соколовско-сарбайский концентрат 91; известняк 8; бетонит 1. Влажность окатышей перед опытами составляла 7–8 %. Установка позволяла фиксировать в каждом опыте время отдельных периодов термообработки (отличающихся температурой подаваемого газа): I – сушка ($t_r = 410\text{ }^{\circ}\text{C}$), II – подогрев ($t_r = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), III – обжиг ($t_r = 1275\text{ }^{\circ}\text{C}$) и IV – охлаждение.

В табл. 1.34 приведены исследованные режимы термообработки окатышей, а также данные по изменению их химического и минералогического составов в процессе обжига. Отношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в окатышах поддерживали в пределах 1,1–1,2. Слой нагревался продуктами сгорания смеси пропана и бутана, имевшей теплоту сгорания 86150 кДж/м^3 . Скорость фильтрации v в опытах меняли от 0,6 до 1,0 м/с. В ходе опыта с помощью платиновых термодатчиков – платиновых термопар измеряли температуру на границе раздела постель–слой, а также на расстояниях h , равных 50, 100, 150 мм от постели по высоте слоя. С помощью двух отсасывающих термопар фиксировали температуру газов на входе в слой и выходе из него.

Особенность опытов состояла в том, что после частичной термической обработки окатышей в период обжига их охлаждали в токе аргона со скоростью $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$. Таким образом, в заданный момент времени мгновенно прекращали развитие окислительных процессов и резко замедляли процесс разложения карбонатов. Охлажденные окатыши подвергали химическому и минералогическому анализам. Для расчета коэффициентов массообмена использовали уравнение (1.111), в котором

$$\Delta V = \omega \Delta h,$$

где ω – площадь сечения аппарата, м^2 ;

Δh – высота элемента слоя, м.

Таблица 1.34

Влияние режима термообработки окатышей на изменение их химического и минералогического составов

v, м/с	Δτ, мин, периодов обработки				h, мм	Содержание, %											
	I	II	III	IV		Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	CaO	CaSO ₄	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Fe ₂ SiO ₄ 4	CaFeSiO ₄	Ca ₃ SiO ₅	CaFe ₂ O ₄	Ca ₂ SiO ₄	пр.*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1,0	5	—	5	3,0	150	34,6	49,2	0,5	0,3	1,1	2,0	0,7	1,7	0,7	2,1	0,6	6,5
				9,0	100	29,7	55,3	1,8	0,4	1,1	0,1	0,7	0,9	0,7	1,3	0,9	7,1
				17	50	31,2	54,3	4,3	0,3	1,2	нет	0,3	0,3	0,2	0,5	0,1	7,3
	5	—	10	4,0	150	30,2	53,0	0,4	0,4	1,2	1,5	0,7	1,1	0,6	2,2	1,1	7,6
				7,0	100	25,2	57,9	0,4	0,3	1,2	2,4	0,6	1,7	0,6	2,5	0,6	6,6
				11,0	50	30,2	55,0	1,9	0,2	1,3	0,8	0,3	0,6	0,7	1,9	0,6	6,5
	5	—	20	2,0	150	18,8	66,0	0,3	0,3	1,0	1,4	0,3	0,5	0,7	2,7	0,5	7,5
				8,0	100	29,4	54,7	0,2	0,1	0,5	2,5	0,3	0,6	0,3	4,0	0,3	7,1
				12,0	50	27,8	56,4	0,2	0,1	0,2	2,3	0,3	0,6	0,2	4,	0,3	7,4
0,7	5	—	7	1,0	150	17,8	64,0	1,1	0,6	0,7	3,5	0,6	0,6	0,7	3,7	1,3	5,4
				13,0	100	24,2	54,6	0,2	0,3	0,8	4,7	0,3	0,7	0,8	5,0	2,1	6,3
				19,0	50	18,7	61,4	0,2	0,4	1,0	3,6	0,3	0,6	0,8	4,0	2,5	6,5
	5	—	17	1,5	150	7,7	72,4	0,9	0,5	0,7	4,0	0,2	0,3	0,9	4,5	1,3	6,6
				5,0	100	17,9	61,5	0,1	0,2	0,1	4,2	0,1	0,3	0,6	6,4	0,8	7,8
				9,0	50	14,2	65,9	0,2	0,2	0,2	3,6	0,1	0,3	0,7	6,1	1,9	6,6
	5	3	10	1,0	150	16,7	62,4	0,8	0,4	0,7	4,2	0,2	0,2	0,8	6,0	1,2	6,4
				5,0	100	20,8	58,2	0,1	0,2	0,1	5,1	0,2	0,2	0,7	6,0	1,8	6,6
				7,0	50	22,1	57,9	0,2	0,2	0,1	4,3	0,2	0,3	0,7	5,6	2,1	6,3
	5	3	20	0,5	150	6,6	72,5	0,8	0,5	0,6	4,1	0,1	0,3	0,7	6,0	1,0	6,8
				4,0	100	9,7	71,4	0,2	0,2	0,1	3,9	0,1	0,2	0,7	4,7	1,7	7,1
				6,0	50	13,7	67,5	0,1	0,2	0,0	3,5	0,1	0,2	0,8	5,2	1,8	6,9
Состав исходных сырых окатышей, %						80,1	5,4	9,6	—	—	—	—	—	—	—	4,9	

* Прочие минералы и стекло

Коэффициенты массообмена, характеризующие процессы окисления и декарбонизации, определяли отдельно для каждого процесса. Из полученных результатов расчетов (табл. 1.35) следует, что с увеличением продолжительности обжига окатышей в зоне обжига с 10 до 20 мин коэффициент массообмена, связанный с процессом окисления материала на одном и том же горизонте слоя (150 мм), уменьшается. Это объясняется повышением степени окисленности и появлением диффузионных затруднений.

При одинаковой выдержке материала в зоне обжига величина K_V понижается в направлении нижних горизонтов слоя, что обусловлено снижением температуры материала. Коэффициент массообмена, связанный с процессом декарбонизации, увеличивается по мере снижения температуры (см. табл. 1.35) из-за уменьшения давления диссоциации карбоната и значения разности $(C - C_p)$ в выражении (1.111). Химическим анализом установлено, что при выдержке окатышей в зоне обжига более 10 мин степень их окисления менялась незначительно, а содержание FeO достигало расчетной величины, равной 5 % (16 % Fe₃O₄). К концу периода обжига степень окисления окатышей по магнетиту в среднем составляла 80 %. Увеличение продолжительности выдержки окатышей в зоне обжига свыше 10 мин не приводит к заметному изменению и степени декарбонизации окатышей в слое. Завершенность этого процесса к концу периода обжига составляет практически 100 %.

Найденные по экспериментальным данным усредненные значения коэффициентов массообмена характеризуют скорость протекания процессов окисления и декарбонизации в слое окатышей в период обжига. Сопоставление их абсолютных значений не дает представления о количественной характеристике процессов. Однако использование найденных значений K_V даст возможность определять степень завершенности процессов на любом горизонте и в среднем по слою при заданных значениях температуры и продолжительности обжига.

Другими словами, коэффициент K_V можно использовать в расчетах по массообменным уравнениям в качестве константы и рассчитывать химический состав материалов, входящих в зону обжига, по результатам анализа конечного продукта или находить конечный состав материала по результатам анализа исходной пробы.

Таблица 1.35

**Влияние условий термообработки окатышей на степени развития (β)
в них процессов окисления (А) и декарбонизации (Б),
а также на коэффициент массообмена, характеризующий эти процессы**

v, м/с	Δτ, мин, периода обработки			h, мм	β, %		K _V , кг/(м ³ ·с)	
	I	II	III		A	B	A	B
1,0	5	—	5	150	57	95	$\frac{0,60}{900^*}$	$\frac{0,21}{900}$
				100	63	81	$\frac{0,68}{800}$	$\frac{0,68}{800}$
				50	61	55	$\frac{0,67}{800}$	—
	5	—	20	150	76	97	$\frac{0,21}{1000}$	$\frac{0,02}{1000}$
				100	63	98	$\frac{0,17}{900}$	$\frac{0,06}{900}$
				50	65	98	$\frac{0,18}{700}$	—
	5	—	7	150	78	88	$\frac{0,58}{800}$	$\frac{1,30}{800}$
				100	70	98	$\frac{0,49}{700}$	—
				50	76	98	$\frac{0,55}{600}$	—
0,7	5	—	17	150	90	91	$\frac{0,27}{970}$	$\frac{0,03}{970}$
				100	78	99	$\frac{0,23}{850}$	$\frac{0,12}{850}$
				50	82	98	$\frac{0,24}{670}$	—
	5	3	10	150	79	92	$\frac{0,30}{1000}$	$\frac{0,03}{1000}$
				100	74	99	$\frac{0,27}{850}$	$\frac{0,15}{850}$
				50	72	98	$\frac{0,27}{550}$	—
0,7	5	3	20	150	92	92	$\frac{0,20}{1100}$	$\frac{0,01}{1100}$
				100	88	98	$\frac{0,20}{900}$	$\frac{0,07}{900}$
				50	83	99	$\frac{0,19}{800}$	$\frac{0,39}{800}$

*В знаменателе – средняя температура (°C), для которой выполнен расчет.

Формула (1.111) пригодна для расчета не только усредненных значений коэффициентов массообмена, но и локальных. Для этого необходимо иметь данные об истинном времени протекания процессов окисления и декарбонизации, но это требует проведения специальных исследований.

1.15. Теплообмен в слое железорудных окатышей и влияние на него различных факторов

1.15.1. Особенности нагрева слоя магнетитовых офлюсованных окатышей

Степень завершенности процессов при обжиге железорудных окатышей в слое с перекрестным током теплоносителя определяется, прежде всего, временем теплообмена между материалом и газом. Ускорение процесса обжига может быть обеспечено лишь за счет интенсификации теплообмена в слое. Это подтверждается экспериментальными данными, из которых следует, что время, необходимое для процессов окисления магнетита, разложения карбонатов, твердо- и жидкофазных процессов спекания, мало в сравнении со временем прогрева слоя. Поэтому время нагрева окатышей до требуемых температур будет практически определять длительность процесса обжига в целом.

Расчет окислительного нагрева железорудных окатышей основан на закономерностях передачи теплоты в неподвижном слое, являющимся частным случаем теплообмена в перекрестном токе. Время нагрева слоя, а следовательно, и производительность обжиговой машины конвейерного типа зависят от многих фактов: теплофизических свойств и размеров окатышей, претерпевающих в обжиге различные превращения; расхода и температуры теплоносителя. В свою очередь, теплофизические свойства окатышей зависят от химического состава материала, способа приготовления окатышей, изменения фазового состава в процессе термообработки. Наибольшее значение при этом имеет сложный вид зависимости кажущейся теплоемкости окатышей, рассматриваемой с учетом наложения протекающих при обжиге окатышей экзо- и эндотермических процессов [124].

Суммарное значение коэффициента теплопередачи k_F , учитывающее как внешнее, так и внутренние тепловые сопротивления, может быть приближенно выражено для частиц сферической формы уравнением [125]

$$k_F = \frac{\alpha_F}{1 + \frac{Bi}{5}}, \quad (1.113)$$

где α_F – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); Bi – критерий Био.

С учетом поверхности шаровых частиц в 1 м^3 материала отсюда можно определить объемный суммарный коэффициент теплопередачи k_V , Вт/($\text{м}^3\cdot\text{К}$):

$$k_V = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_V} + \frac{R^2}{15(1-m)\lambda_M}}, \quad (1.114)$$

где α_V – коэффициент внешнего теплообмена, Вт/($\text{м}^3\cdot\text{К}$);

R – радиус окатыша, м;

λ_M – теплопроводность окатышей, Вт/($\text{м}^2\cdot\text{К}$);

m – порозность слоя, доли ед.

Величину α_V для слоя шаров находят из выражения

$$\alpha_V = \frac{6(1-m)}{2R} \alpha_F. \quad (1.115)$$

Значение α_F определяют обычно из критериального уравнения [108]

$$Nu = c Re^n, \quad (1.116)$$

где c , n – эмпирические коэффициенты;

Nu и Re – соответственно критерии Нуссельта и Рейнольдса.

Следовательно, величина коэффициента теплопередачи k_V зависит от размеров окатыша, скорости фильтрации теплоносителя и т. д.

Результаты лабораторных исследований и практика работы обжиговых машин ленточного типа показывают, что оптимальный диаметр окатышей находится в пределах 13–16 мм. Увеличение диаметра свыше оптимального снижает металлургические свойства окатышей, т. к. в них не успевают завершиться процессы спекания в нижней половине слоя. Уменьшение диаметра окатышей ниже оптимальной величины ухудшает газопроницаемость слоя, вследствие чего снижается скорость фильтрации и увеличивается время нагрева слоя. Аналогичные пределы, хотя и обусловленные различными причинами, существуют и для всех остальных параметров и характеристик процесса обжига окатышей на конвейерных машинах. Например, изменение скорости фильтрации ограничено возможностями тягодутьевых средств и т. д. Поэтому поиск оптимального режима обжига окатышей представляет собой сложную задачу с точки зрения теплообмена. Решение задачи в общем плане еще сложнее, т. к. изменение характера теплообмена влечет за собой изменение массообменных процессов окисления, спекания и, в конечном счете, качества обожженных окатышей. В связи с этим возрастает роль предварительных расчетов при дальнейшем совершенствовании технологии обжига окатышей.

1.15.2. Обзор существующих решений по теплообмену в слое

Задача по нагреву материала в плотном неподвижном слое решена Анцелиусом [126] и Шуманом [127] для случая $\lambda_m = \infty$ (теплопроводность материала бесконечно велика). Применение этого решения на практике встретило определенные затруднения, связанные с влиянием внутреннего термического сопротивления частиц материала ($R/\lambda_m \neq 0$) на распределение температур в слое. Решение этой задачи с учетом $R/\lambda_m \neq 0$ было получено вначале Б. И. Китаевым [128], а затем точное при граничных условиях третьего рода Г. П. Иванцовым и Б. Я. Любовым [129]. Ограниченность возможности применения этого решения в том, что оно выполнено для постоянных начальных и граничных условий и для постоянных теплофизических характеристик материала и теплоносителя. Решение В. Н. Тимофеева [130], доведенное до сравнительно простых расчетных формул, таблиц, графиков, нашло применение в расчетной практике. В. Н. Тимофеевым с соавторами [131] получены расчетные соотношения, позволяющие учесть влияние продольной теплопроводности материала на распределение температур в слое.

Математическое моделирование теплообмена в слое существенно усложняется в основном тремя факторами: зависимостью теплофизических характеристик материала и газа от температуры, наличием экзо- и эндотермических превращений в слое, неравномерностью распределения газопотоков в слое. Большое значение для точности расчетов имеет учет внутренних источников теплоты в слое, связанных с протеканием химических реакций. Для учета этого явления Б. И. Китаев предложил метод кажущейся теплоемкости [125], заключающийся в том, что источники (или стоки) теплоты считаются распределенными в пространстве во времени и включаются в теплоемкость материала в соответствии с выражением

$$\bar{C}_m = \bar{C}_f \pm \frac{\sum q_{\text{хим}}}{G_m \Delta t} = \bar{C}_f \pm \bar{C}_{\text{хим}}, \quad (1.117)$$

где \bar{C}_m – средняя «условная» теплоемкость материала, Дж/(кг·К);

\bar{C}_f – средняя по слою физическая теплоемкость материала, Дж/(кг·К);

$\sum q_{\text{хим}}$ – суммарное количество теплоты от химических превращений, Дж;

G_m – масса материала, кг;

$\Delta t = t_k - t_n$ – разность конечной и начальной температур слоя, °С;

$\bar{C}_{\text{хим}}$ – «условная» теплоемкость химических превращений, Дж/(кг·К).

При применении метода кажущейся теплоемкости величина \overline{C}_m оказывается постоянной, что облегчает использование расчетных графиков, имеющих в литературе [125, 128]. Оценка погрешности таких расчетов отсутствует, но, по-видимому, такой расчет применим лишь в том случае, если величина Δt невелика, а потоки теплоты химических превращений не претерпевают значительных изменений по величине, оставаясь неизменными по знаку.

В. Мунро и Н. Амундсен [132] решили задачу о теплообмене в слое с внутренними источниками теплоты. В этом решении мощность источников теплоты принята зависящей линейно от температуры материала, что отображает лишь частный, хотя и важный для практических расчетов случай.

Таким образом, аналитические решения задачи о теплообмене в слое имеют те или иные ограничения, существенно сужающие область их применения. При разработке методов расчета окислительно-го обжига окатышей в неподвижном слое, как отмечается в работе [133], можно выделить два направления. Первое направление связано с совершенствованием методик, основанных на аналитических решениях (Шумана и др.). При этом вместо действительной теплоемкости окатышей используют ее кажущееся значение, как, например, в работе [134]

$$\overline{C}_m = \overline{C}_\phi + \frac{g_u g_{CaO} q_{pu} - (g_{FeO}/9) \psi_k q_{ок}}{(t_k - t_n) 10^4}, \quad (1.118)$$

где g_u – содержание известняка в шихте окатышей, %;

g_{CaO} – содержание CaO в известняке, %;

q_{pu} – теплота разложения известняка, Дж/(кг CaO);

g_{FeO} – содержание монооксида железа в шихте окатышей, %;

ψ_k – степень окисления окатыша при температуре t_k , %;

$q_{ок}$ – теплота окисления магнетита, Дж/(кг O_2);

t_k и t_n – конечная и начальная температуры нагрева окатышей, °C.

Как видно из формулы (1.118), она является конкретным выражением формулы (1.117) Б. И. Китаева. Для повышения точности расчета обычно используют поэтапный метод расчета с разбивкой высоты слоя и времени на отрезки. Таким образом, повышение точности связано со значительным увеличением вычислительной работы. Второе направление заключается в использовании численных методов решения дифференциальных уравнений, описывающих теплообмен в слое, с помощью ЭВМ. При этом становится возможным учет сложной зависимости теплофизических свойств материала и газа от температуры, неравномерного распределения начальной температуры мате-

риала по высоте слоя и т. д. Определение кажущейся теплоемкости на каждом шаге расчета при этом может быть осуществлено как по формуле (1.117), если известна кинетика изменения величины $\sum q_{\text{хим}}$, так и непосредственно из таблиц зависимости $C_{\text{каж}} = f(t)$, если имеется такая зависимость, отражающая закономерности протекания химических превращений в слое. Обычно эта зависимость получается на основе изучения кинетики обжига окатышей в лабораторных условиях. Расчет теплообмена, в котором теплофизические свойства материалов учитывают кинетику реакций окисления магнетита, разложения карбонатных соединений и образования новых химических соединений, приведен в работе [131].

1.15.3. Разработка метода расчета теплообмена в слое с применением линейно-ступенчатой аппроксимации граничных условий задачи

При перекрестном токе температура газа и материала в фиксированной точке слоя зависит от координаты h точки по высоте слоя и от времени τ . Частным случаем движущегося слоя с перекрестным током, как известно, является неподвижный продуваемый слой. Элементарное количество теплоты, которое получает материал в объеме $dV = dh dx dy$ в течение времени $d\tau$, равно

$$dQ_M = \alpha_V (t_\Gamma - t_M) dV d\tau, \quad (1.119)$$

где α_V – объемный коэффициент теплопередачи, Вт ($\text{м}^3\text{К}$);

t_Γ – температура газа в объеме dV , $^\circ\text{C}$;

t_M – температура материала, $^\circ\text{C}$ (предполагаем здесь, что теплопроводность материала $\lambda_M = \infty$ и t_M одинакова по объему куска материала).

Количество теплоты, теряемое газом за то же время $d\tau$ в том же объеме dV , составляет

$$dQ_\Gamma = -\left(\frac{\partial i_\Gamma}{\partial h} dh - \frac{\partial i_\Gamma}{\partial \tau} d\tau\right) dV m, \quad (1.120)$$

где i_Γ – удельная энтальпия газа, Дж/ м^3 (зависит, как и температура газа, от h и τ);

m – относительный объем пустот (порозность).

Очевидно, что $dQ_M = dQ_\Gamma$, сокращая на $dx dy$, получим

$$\alpha_V (t_\Gamma - t_M) dh d\tau = -\frac{\partial i_\Gamma}{\partial h} dh^2 m - \frac{\partial i_\Gamma}{\partial \tau} d\tau dh m.$$

Пренебрегая различием теплоемкости газа в объеме dV в течение времени $d\tau$, получим

$$\frac{\partial i_{\Gamma}}{\partial h} = C_{\Gamma} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial h}; \frac{\partial i_{\Gamma}}{\partial \tau} = C_{\Gamma} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial \tau}.$$

Так как $dh = w_{\Gamma} d\tau$, где w_{Γ} – скорость фильтрации газа на входе в слой, то

$$\alpha_V(t_{\Gamma} - t_M) dh d\tau = -C_{\Gamma} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial h} w_{\Gamma} m dh d\tau - C_{\Gamma} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial \tau} m dh d\tau.$$

Вторым слагаемым справа обычно пренебрегают, т. к.

$$w_{\Gamma} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial h} \gg \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial \tau}.$$

Сокращая на $dh d\tau$, будем иметь

$$\alpha_V(t_{\Gamma} - t_M) = -C_{\Gamma} w_{\Gamma} m \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial h}. \quad (1.121)$$

Количество теплоты dQ_M повышает температуру материала в объеме dV на величину dt_M . Поэтому

$$\alpha_V(t_{\Gamma} - t_M) dV d\tau = C_M(1 - m)\rho_M dV dt_M.$$

Отсюда

$$\alpha_V(t_{\Gamma} - t_M) = C_M \rho_M \frac{\partial t_M}{\partial \tau}, \quad (1.122)$$

где $\rho_M = \rho_M(1 - m)$ – насыпная плотность материала, кг/м³;

C_M – теплоемкость материала, Дж/(кг К).

Введем переменные Y и Z , определив их следующим образом:

$$Y = \frac{\alpha_V h}{w_{\Gamma} C_{\Gamma}}; Z = \frac{\alpha_V \tau}{C_M \rho_M}.$$

Рассматривая уравнения (1.121) и (1.122), можно записать

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial Y} &= -(t_{\Gamma} - t_M); \\ \frac{\partial t_M}{\partial Z} &= t_{\Gamma} - t_M. \end{aligned} \right\} \quad (1.123)$$

Система уравнений (1.123) описывает процесс теплообмена достаточно точно при $\lambda_M = \infty$ и весьма приблизительно при малых значениях λ_M и больших размерах кусков материала. Однако следуя за Б. И. Китаевым, можно вместо величины α_V использовать величину k_V , учитывающую внутреннее сопротивление куска с помощью выражения (1.114). В этом случае t_M будет представлять собой среднюю (по объему куска) температуру материала. Не усложняя расчетов, введение величины k_V обеспечивает проведение расчетов с погрешностью не более 10–12 % [127].

Решение системы (1.123) целесообразно провести для относительных температур θ_Γ и θ_M , представив их следующим образом:

$$\theta_\Gamma = \frac{t_\Gamma - t_{M0}}{t_{\Gamma 0} - t_{M0}}; \quad \theta_M = \frac{t_M - t_{M0}}{t_{\Gamma 0} - t_{M0}}, \quad (1.124)$$

где t_{M0} – температура материала при $h = 0$ и $\tau = 0$;

$t_{\Gamma 0}$ – температура газа при $h = 0$ и $\tau = 0$.

Считая в дальнейшем, что

$$Y = \frac{k_V h}{w_\Gamma C_\Gamma}; \quad Z = \frac{k_V \tau}{C_M \rho_H}, \quad (1.125)$$

из уравнения (1.123) получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \theta_\Gamma}{\partial Y} &= -\theta_\Gamma + \theta_M; \\ \frac{\partial \theta_M}{\partial Z} &= \theta_\Gamma - \theta_M. \end{aligned} \right\} \quad (1.126)$$

Пусть краевые условия задачи таковы, что температура газа на входе в слой неизменна, а начальная температура материала всюду одинакова:

$$\left. \begin{aligned} t_\Gamma(0, \tau) &= t_{\Gamma 0} = \text{const}; \quad \theta_\Gamma(0, Z) = 1; \\ t_M(h, 0) &= t_{M0} = \text{const}; \quad \theta_M(Y, 0) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.127)$$

Для этих краевых условий (ниже они называются постоянными) система уравнений (1.126) решена рядом авторов. Решение, приведенное в работе [125], имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \theta_\Gamma^0(Y, Z) &= 1 - \exp(-Y - Z) \sum_{n=1}^{\infty} Y^n M_n(Y, Z); \\ \theta_M^0(Y, Z) &= 1 - \exp(-Y - Z) \sum_{n=0}^{\infty} Y^n M_n(Y, Z). \end{aligned} \right\} \quad (1.128)$$

$$\text{где } M_n(Y, Z) = \frac{1}{n!0!} + \frac{YZ}{(n+1)!1!} + \frac{(YZ)^2}{(n+2)!2!} + \dots.$$

Индекс (0) указывает, что решение получено при постоянных краевых условиях (1.127). Постоянными предполагаются и другие параметры, через которые определяются Y и Z в выражениях (1.125).

В общем случае краевые условия и параметры задачи (k_V, C_M, \dots) непостоянны и зависят либо от температур t_M и t_Γ , либо сразу от нескольких из этих величин. Получить решение системы (1.126) в общем случае не представляется возможным. Поэтому при непостоянных краевых условиях и параметрах задачи решение ее может быть лишь приближенным: или с помощью уравнений (1.128) путем ступенчатой аппроксимации краевых условий и параметров задачи, либо численным методом с помощью ЭВМ.

Сущность метода ступенчатой аппроксимации заключается в том, что кривые распределения начальной температуры слоя по высоте $t_m(h, 0) = F_m(h)$ и температуры газа по времени $t_r(0, \tau) = F_r(\tau)$ аппроксимируются ступенчатыми кривыми (рис. 1.49, а, б). В каждом i -м подслое начальная температура материала оказывается постоянной. Температура газа на входе в подслой Δh_i также постоянна на отрезке времени $\Delta \tau_j$. Поэтому оказывается возможным применение решений (1.128) для подслоя высотой Δh на отрезке времени $\Delta \tau$. Если параметры задачи зависят от температуры, то расчет на одном шаге требует двух – трех последовательных приближений, если выбирать параметры по средней температуре ячейки ($\Delta h \cdot \Delta \tau$).

Метод ступенчатой аппроксимации является достаточно универсальным, но для достижения высокой точности необходимо отрезки Δh и $\Delta \tau$ выбирать как можно меньшими. При этом не только значительно возрастает трудоемкость из-за увеличения числа шагов расчета, но и падает точность расчета из-за возрастания ошибок от отсчета величин по расчетным графикам выражений (1.128). Существенным недостатком метода является и то, что при переходе от одного подслоя к другому меняется система базовых величин t_{m0}, t_{r0} , определяющих краевые условия на каждом шаге расчета.

Более удобным с этой точки зрения и более точным является рассматриваемый ниже метод линейно-ступенчатой аппроксимации, когда кривая $F_m(h)$ аппроксимируется ступенчато, а кривая $F_r(\tau)$ линейно (рис. 1.49, а, в). При этом методе может быть сокращено число участков $\Delta \tau_j$ и получена более высокая точность на каждом шаге расчета в ячейке ($\Delta h \cdot \Delta \tau$). Краевые условия на (i, j) шаге расчета при этом имеют вид

$$F_{m,i}(h) = t_{m0,i}; F_{r,i}(\tau) = t_{r0,j} + A_j \tau.$$

В относительных единицах получим

$$f_{m,i}(Y) = \theta_{m0,i}; f_{r,j}(Z) = \theta_{r0,j} + \alpha_j Z,$$

где $\theta_{m0,i} = t_{m0,i}/(t_{r0} - t_{m0})$; $\theta_{r0,j} = t_{r0,j}/(t_{r0} - t_{m0})$;

$$\alpha_j = A_j \frac{C_m \rho_n}{k_V(t_{r0} - t_{m0})}; t_{r0} = t_r(0, 0); t_{m0} = t_m(0, 0).$$

Решение системы уравнений (1.126) при данных краевых условиях можно получить как частный случай из решения системы при общих краевых условиях вида

$$\theta_m(Y, 0) = f_m(Y); \theta_r(0, Z) = f_r(Z).$$

Наиболее просто решение получить операционным методом.

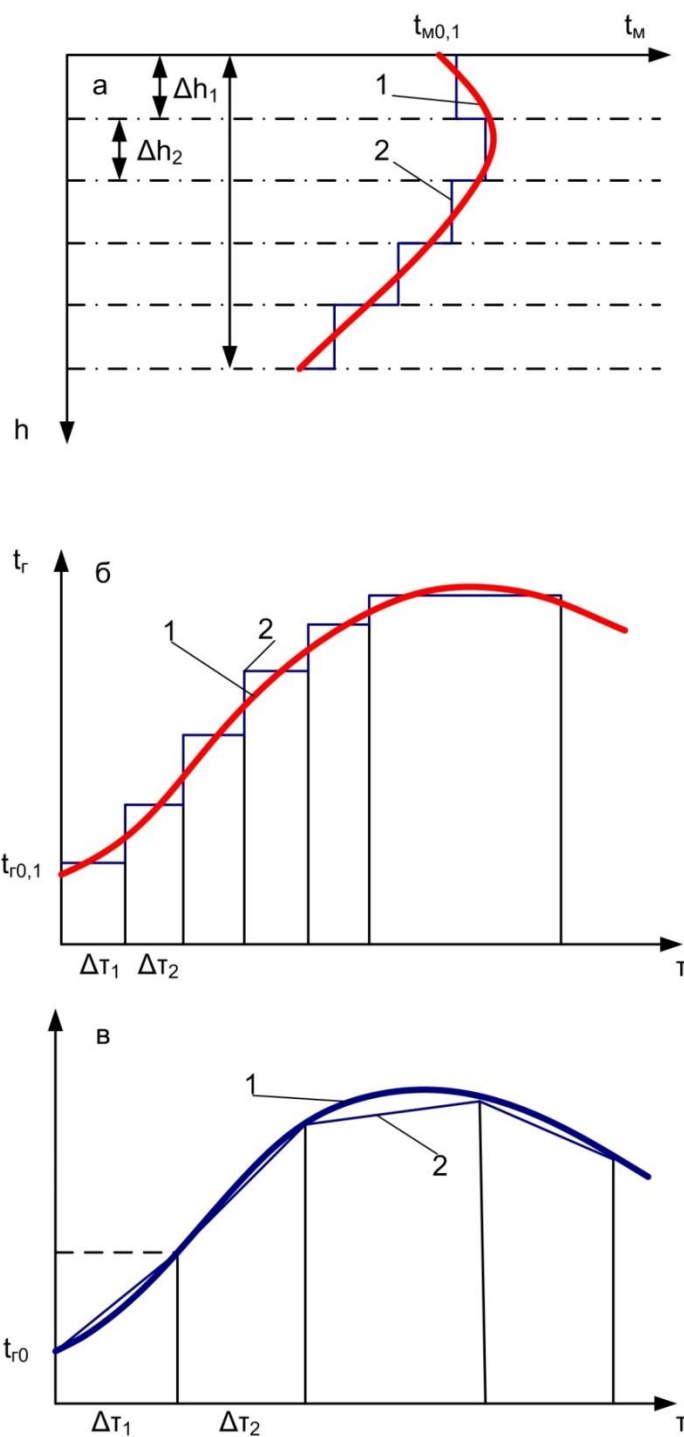


Рис. 1.49. Пояснения к методам расчета с использованием аппроксимации краевых условий:

1 – начальное распределение температуры в слое $F_M(h)$ (а) и зависимость температуры газа на входе в слой от времени $F_r(\tau)$ (б, в);
2 – аппроксимирующие кривые

Изображения по Лапласу для функций $\theta_r(Y, Z)$ и $\theta_m(Y, Z)$ обозначим через $\bar{\theta}_r(Y, S)$ и $\bar{\theta}_m(Y, S)$ соответственно. Система (1.126) в изображениях примет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \bar{\theta}_r}{\partial Y} &= -\bar{\theta}_r + \bar{\theta}_m; \\ S\bar{\theta}_m - f_m(Y) &= \bar{\theta}_r - \bar{\theta}_m. \end{aligned} \right\} \quad (1.129)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial \bar{\theta}_r}{\partial Y} - \frac{S}{S+1} \bar{\theta}_r = \frac{1}{S+1} f_m(Y). \quad (1.130)$$

Решение уравнения (1.130) имеет вид

$$\bar{\theta}_r = e^{-\frac{SY}{S+1}} \left[\int_0^Y \frac{f_m(Y)}{S+1} e^{\frac{SY}{S+1}} dY + C \right].$$

При $Y = 0$ имеем

$$\bar{\theta}_r(0, S) = C = \bar{f}_r(S),$$

где $\bar{f}_r(S)$ – изображение функции $f_r(Z)$.

Заменив под знаком интеграла переменную Y на x , получим ($x = Y$)

$$\bar{\theta}_r(Y, S) = e^{-\frac{SY}{S+1}} \bar{f}_r(S) - e^{\frac{SY}{S+1}} \int_0^Y \frac{f_m(x)}{S+1} e^{\frac{Sx}{S+1}} dx,$$

что можно записать так:

$$\bar{\theta}_r(Y, S) = \bar{\varphi}_1(Y, S) + \bar{\varphi}_2(Y, S).$$

С помощью таблиц соответствия оригиналов и изображений можно получить

$$\varphi_1(Y, Z) = e^{-Y} f_r(Z) + e^{-Y} Y \int_0^Z f_r(Z-x) e^{-x} M_1(Yx) dx,$$

$$\text{где } M_1(Y, x) = \frac{1}{1!0!} + \frac{Yx}{2!1!} + \frac{(Yx)^2}{3!2!} + \dots; \quad \varphi_2(Y, Z) =$$

$$e^{-(Y+Z)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{Z}{Y}\right)^{n/2} I_n(2\sqrt{YZ}) S_n(Y) =$$

$$e^{-(Y+Z)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n Z^n M_n(Y, Z) S_n(Y),$$

$$\text{где } M_n(Y, Z) = \frac{1}{n!0!} + \frac{YZ}{(n+1)!1!} + \frac{(YZ)^2}{(n+2)!2!} + \dots; S_n(Y) = \int_0^Y f_m(x) \frac{x^n e^x}{n!} dx.$$

Запишем оригинал функции $\theta_r(Y, Z)$:

$$\begin{aligned} \theta_r(Y, Z) &= e^{-Y} f_r(Z) + e^{-Y} Y \int_0^Z f_r(Z-x) e^{-x} M_1(Yx) dx + \\ &+ e^{-(Y+Z)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n Z^n M_n(Y, Z) S_n(Y). \end{aligned} \quad (1.131)$$

В частном случае $f_\Gamma(Z) = \theta_{\Gamma 0} + \alpha Z, f_M(Y) = \theta_{M0}$.

В этом случае из (1.131) получаем

$$\theta_\Gamma(Y, Z) = \theta_{\Gamma 0} \theta_\Gamma^0(Y, Z) + \alpha \int_0^Z \theta_\Gamma^0(Y, x) dx + \theta_{0M} \varphi(Y, Z), \quad (1.132)$$

где $\theta_\Gamma^0(Y, Z)$ – есть решение (1.128) для относительной температуры газа при постоянных краевых условиях:

$$\varphi(Y, Z) = e^{-(Y+Z)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n Z^n M_n(Y, Z) \int_0^Y \frac{x^n e^x}{n!} dx.$$

Можно показать, что $\varphi(Y, Z) = 1 - \theta_\Gamma^0(Y, Z)$.

При этом получим

$$\theta_\Gamma(Y, Z) = (\theta_{\Gamma 0} - \theta_{M0}) \theta_\Gamma^0(Y, Z) + \alpha \int_0^Z \theta_\Gamma^0(Y, x) dx + \theta_{M0}, \quad (1.133)$$

С помощью номограмм $\theta_\Gamma^0(Y, Z)$ и $\int_0^Z \theta_\Gamma^0(Y, x) dx$, приведенных на рис. 1.50, 1.51, легко подсчитать $\theta_\Gamma^0(Y, Z)$, если известны параметры $\theta_{\Gamma 0}, \theta_{M0}, \alpha$.

Из системы уравнений (1.126) следует, что

$$\theta_M(Y, Z) = \theta_\Gamma^0(Y, Z) + \frac{\partial \theta_\Gamma(Y, Z)}{\partial Y}.$$

Из выражения (1.131) можно получить

$$\begin{aligned} \theta_M(Y, Z) = & e^{-Z} f_M(Y) + \int_0^Z f_\Gamma(Z-x) e^{-(Y+x)} M_0(Y, x) dx + \\ & + e^{-(Y+Z)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n Z^{n+1} M_{n+1}(Y, Z) S_n(Y). \end{aligned} \quad (1.134)$$

В частном случае $f_\Gamma(Z) = \theta_{\Gamma 0} + \alpha Z; f_M(Y) = \theta_{M0}$.

Из выражения (1.134) получаем

$$\theta_M(Y, Z) = \theta_{\Gamma 0} \theta_M^0(Y, Z) + \alpha \int_0^Z \theta_M^0(Y, x) dx + \theta_{M0} \psi(Y, Z),$$

где $\theta_M^0(Y, Z)$ – решение (1.128) для постоянных краевых условий и параметров задачи

$$\psi(Y, Z) = e^{-Z} + e^{-(Y+Z)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n Z^{n+1} M_{n+1}(Y, Z) \int_0^Y \frac{x^n e^x}{n!} dx.$$

Можно показать, что $\psi(Y, Z) = 1 - \theta_M^0(Y, Z)$.

При этом можно записать

$$\theta_M(Y, Z) = (\theta_{\Gamma 0} - \theta_{M0}) \theta_M^0(Y, Z) + \alpha \int_0^Z \theta_M^0(Y, x) dx + \theta_{M0}.$$

Номограммы для $\theta_m^0(Y, Z)$, $\int_0^Z \theta_m^0(Y, x) dx$, приведены на рис. 1.52, 1.53.

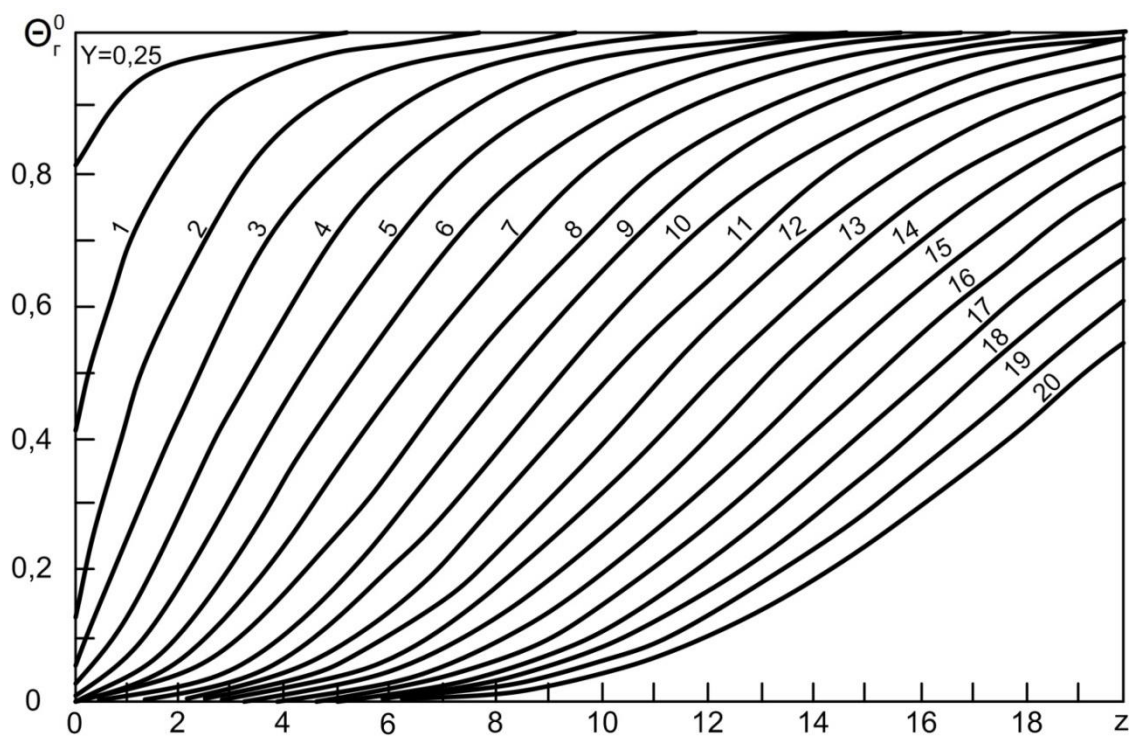


Рис. 1.50. Зависимость θ_r^0 от Z и Y

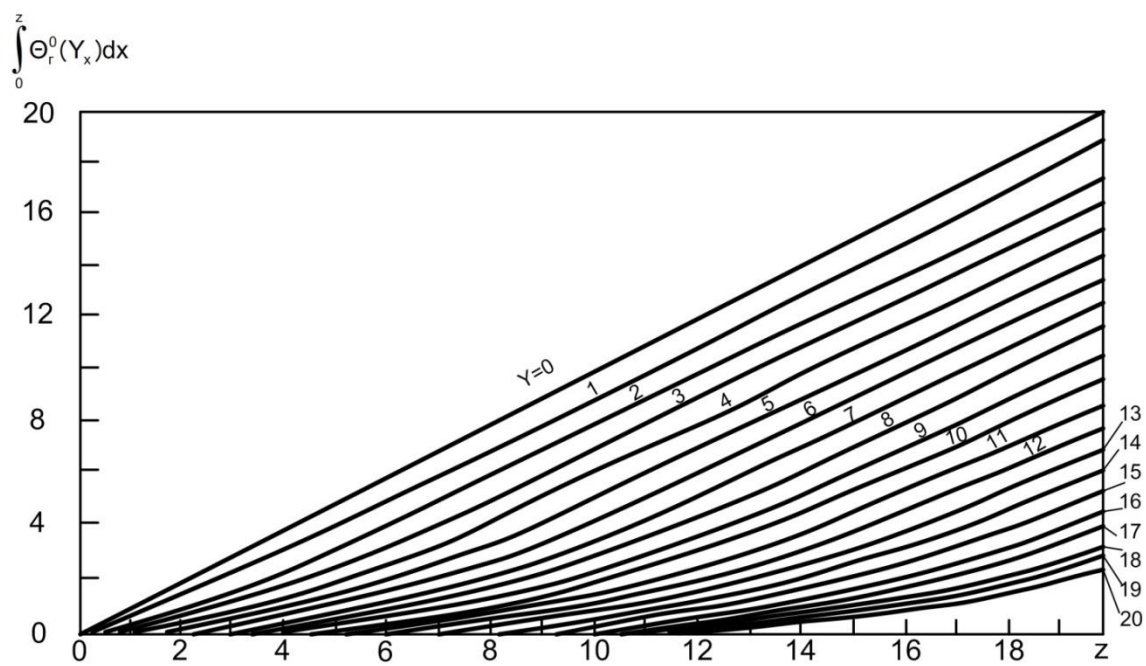


Рис. 1.51. Зависимость $\int_0^Z \theta_r^0(Y, x) dx$ от Z и Y

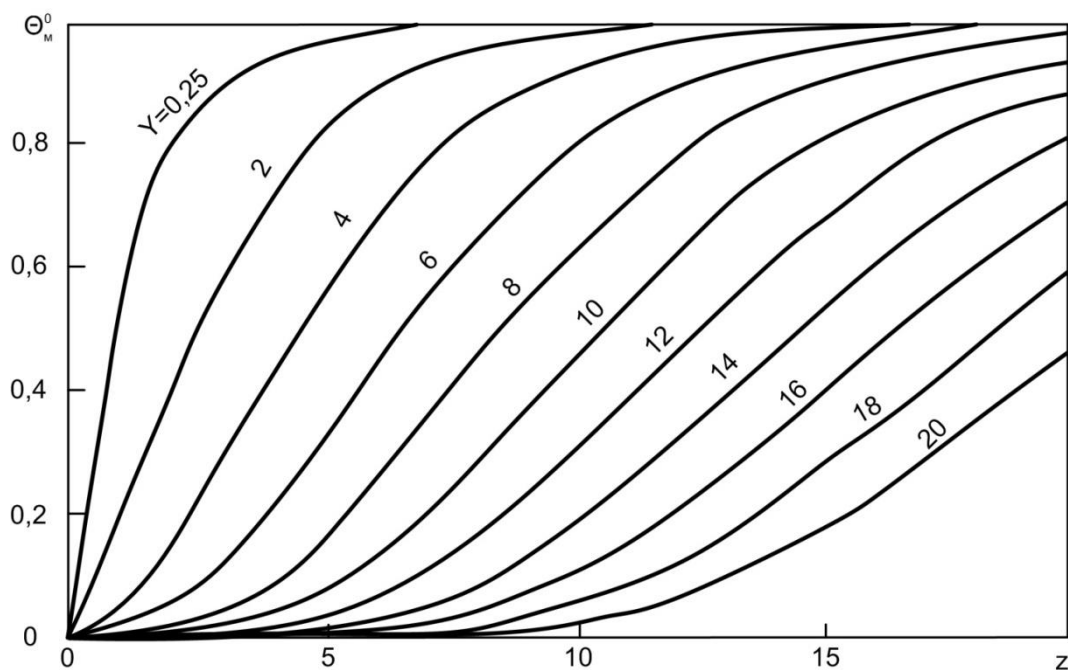


Рис. 1.52. Зависимость θ_M^0 от Z и Y

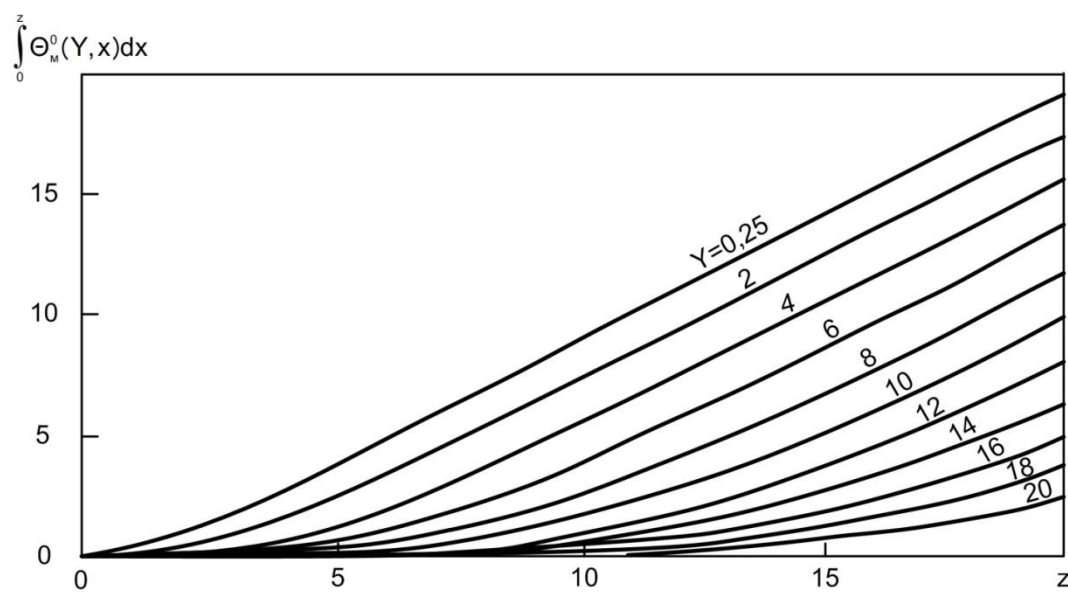


Рис. 1.53. Зависимость $\int_0^z \theta_M^0(Y, x) dx$ от Z и Y

Расчет методом линейно-ступенчатой аппроксимации универсален, т. е. возможен при изменении любых параметров задачи; требует меньше времени и точнее, чем метод ступенчатой аппроксимации; для одиночного расчета требует меньше времени, чем программирование и отладка программы для ЭВМ. Однако точность расчета этим мето-

дом также невысокая. При зависимости параметров от температуры на каждом шаге расчета требуется 2–3 повторения расчета, что сильно увеличивает время расчета. Поэтому более перспективно использование для таких расчетов достаточно универсальных пригодных для разных условий задачи программ для ЭВМ. Этот метод расчета рассматривается ниже.

1.15.4. Метод численного расчета теплообмена в слое окатышей с помощью ЭВМ

С введением коэффициента суммарной теплопередачи k_v , учитывающего внутреннее сопротивление частиц слоя, уравнения (1.121) и (1.122) образуют систему

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial h} &= -\frac{k_v}{C_{\Gamma} w_{\Gamma}} (t_{\Gamma} - t_{\text{м}}); \\ \frac{\partial t_{\text{м}}}{\partial \tau} &= \frac{k_v}{\rho_{\text{н}} C_{\text{м}}} (t_{\Gamma} - t_{\text{м}}). \end{aligned} \right\} \quad (1.135)$$

Коэффициент теплопередачи k_v определяют из уравнения

$$k_v = \frac{6C\lambda_{\Gamma}(1-m)}{d^2[Re^{-n} + 0,1C\lambda_{\Gamma}/\lambda_{\text{м}}]}, \quad (1.136)$$

где $d = 2R$ – диаметр окатыша, м;

C и n – коэффициенты из выражения вида $Nu = C \cdot Re^n$ (Nu и Re – критерии Нуссельта и Рейнольдса);

λ_{Γ} – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К).

Если принять, что характеристики окатышей и газа не зависят от температуры, то система (1.135) решается аналитически, если ввести переменные $Y = hk_v/(C_{\Gamma} w_{\Gamma})$ и $Z = \tau k_v/(\rho_{\text{н}} C_{\text{м}})$. В реальных условиях процесса теплообмена в слое теплофизические характеристики газа и материала, как и величина k_v , существенно зависят от температуры. Поэтому система (1.135) оказывается нелинейной:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial t_{\Gamma}}{\partial h} &= -K_1(t_{\Gamma}, t_{\text{м}})(t_{\Gamma} - t_{\text{м}}); \\ \frac{\partial t_{\text{м}}}{\partial \tau} &= -K_2(t_{\Gamma}, t_{\text{м}})(t_{\Gamma} - t_{\text{м}}), \end{aligned} \right\} \quad (1.137)$$

где $K_1 = k_v/(C_{\Gamma} w_{\Gamma})$; $K_2 = k_v/(\rho_{\text{н}} C_{\text{м}})$.

Система (1.137) аналитически не может быть решена (за исключением, может быть, случаев, когда зависимости $K_1(t_{\Gamma}, t_{\text{м}})$ и $K_2(t_{\Gamma}, t_{\text{м}})$ достаточно просты). Поэтому практическим способом решения системы (1.137) является численный метод, в частности, метод сеток.

Разобьем слой на ряд тонких слоев, высотой Δh и будем рассматривать изменения температуры в течение интервалов времени $\Delta \tau$. Соединяя точки $h = \sum \Delta h_i$ и $\tau = \sum \Delta \tau_k$, получим сетку (рис. 1.54, а). Принципиально можно вести расчет двумя способами: по узлам сетки; по междуузлиям сетки. Рассмотрим эти способы по отдельности, поскольку от принятого способа зависит объем и точность вычислений.

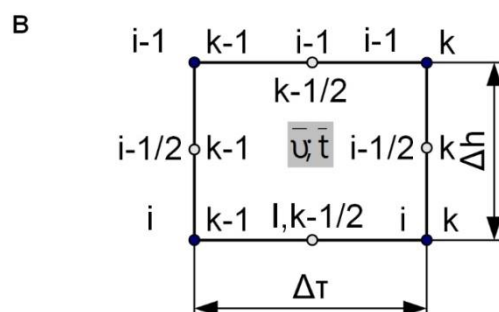
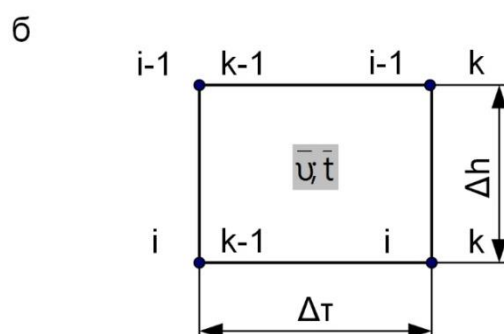
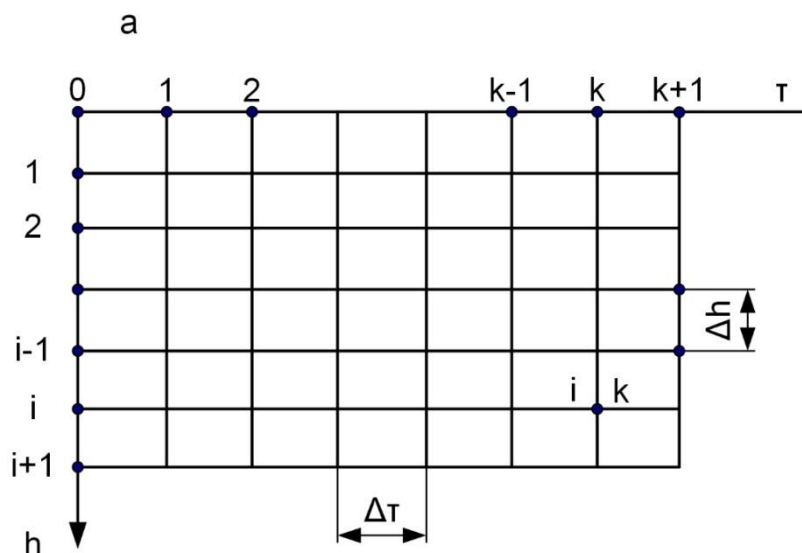


Рис. 1.54. Пояснения к расчету по методу сеток

Метод расчета по узлам сетки

На рис. 1.54, б изображена отдельная ячейка сетки. Величины K_1 и K_2 в системе (1.137) зависят от t_Γ и t_m , но в пределах ячейки считаем их постоянными в соответствии со средними в ячейке температурами $\bar{t}_{\Gamma,ik}$ и $\bar{t}_{m,ik}$ (газа и материала). Индексы ячейки соответствуют индексам ее правого и нижнего угла i, k . Для сокращения числа индексов ниже будем считать: $\vartheta = t_\Gamma$, $t = t_m$.

Запишем систему (1.137) в конечных разностях согласно рис. 1.54, б:

$$\begin{aligned} \frac{\vartheta_{i,k} + \vartheta_{i,k-1} - \vartheta_{i-1,k} - \vartheta_{i-1,k-1}}{2\Delta h} &= -K_1(\bar{\vartheta}_{i,k}, \bar{t}_{i,k}) \times \\ &\times \left(\frac{\vartheta_{i,k} + \vartheta_{i,k-1} + \vartheta_{i-1,k} + \vartheta_{i-1,k-1}}{4} - \frac{t_{i,k} + t_{i,k+1} + t_{i-1,k} + t_{i-1,k-1}}{4} \right); \\ \frac{t_{i,k} + t_{i-1,k} - t_{i,k-1} - t_{i-1,k-1}}{2\Delta \tau} &= K_2(\bar{\vartheta}_{i,k}, \bar{t}_{i,k}) \times \\ &\times \left(\frac{\vartheta_{i,k} + \vartheta_{i,k-1} + \vartheta_{i-1,k} + \vartheta_{i-1,k-1}}{4} - \frac{t_{i,k} + t_{i,k-1} + t_{i-1,k} + t_{i-1,k-1}}{4} \right). \end{aligned}$$

Для упрощения записей введем обозначения

$$\begin{aligned} t_1 &= t_{i-1,k-1}; t_2 = t_{i-1,k}; t_3 = t_{i,k-1}; t_4 = t_{i,k}; \\ \vartheta_1 &= \vartheta_{i-1,k-1}; \vartheta_2 = \vartheta; \vartheta_3 = \vartheta_{i,k-1}; \vartheta_4 = \vartheta_{i,k}. \end{aligned}$$

Тогда система принимает вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vartheta_4 + \vartheta_3 - \vartheta_1 - \vartheta_2}{2\Delta h} &= -K_1 \left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta + \vartheta_4}{4} - \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4}{4} \right); \\ \frac{t_4 + t_2 - t_1 - t_3}{2\Delta \tau} &= K_2 \left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \vartheta_4}{4} - \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4}{4} \right). \end{aligned} \right\} \quad (1.138)$$

Введем еще ряд обозначений:

$$\begin{aligned} q &= \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 - t_1 - t_2 - t_3; b_1 = \vartheta_1 + \vartheta_2 - \vartheta_3; \\ b_2 &= t_1 + t_3 - t_2; \Delta Y = K_1 \Delta h; \Delta Z = K_2 \Delta \tau. \end{aligned}$$

Тогда можно систему (1.138) записать в виде

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_4 \frac{2+\Delta Y}{4\Delta Y} &= -\frac{q}{4} + \frac{b_1}{2\Delta Y} + \frac{t_4}{4}; \\ t_4 \frac{2+\Delta Z}{4\Delta Z} &= \frac{q}{4} + \frac{b_2}{2\Delta Z} + \frac{\vartheta_4}{4}. \end{aligned} \right\} \quad (1.139)$$

Решая систему (1.139) относительно t_4 и ϑ_4 , получим

$$\left. \begin{aligned} t_4 &= \frac{(b_1 + q)\Delta Z + b_2(2 + \Delta Y)}{2 + \Delta Z + \Delta Y}; \\ \vartheta_4 &= \frac{b_1(2 + \Delta Z) + (b_2 - q)\Delta Y}{2 + \Delta Z + \Delta Y}. \end{aligned} \right\} \quad (1.140)$$

Возвращаясь к прежним обозначениям, получим

$$\left. \begin{aligned} t_{i,k} &= \frac{(b_1+q)\Delta Z+b_2(2+\Delta Y)}{2+\Delta Z+\Delta Y}; \\ \vartheta_{i,k} &= \frac{(b_2-q)\Delta Y+b_1(2+\Delta Z)}{2+\Delta Z+\Delta Y}, \end{aligned} \right\} \quad (1.141)$$

где $q = \vartheta_{i-1,k-1} + \vartheta_{i-1,k} + \vartheta_{i,k-1} - t_{i-1,k-1} - t_{i,k-1} - t_{i-1,k}$;
 $b_1 = \vartheta_{i-1,k-1} + \vartheta_{i-1,k} - \vartheta_{i,k-1}$; $b_2 = t_{i-1,k-1} + t_{i,k-1} - t_{i-1,k}$;

$$\Delta Y = K_1(\overline{\vartheta_{i,k}}, \overline{t_{i,k}})\Delta h; \Delta Z = K_2(\overline{\vartheta_{i,k}}, \overline{t_{i,k}})\Delta \tau. \quad (1.142)$$

Формулы (1.141), (1.142) позволяют по трем точкам ячейки сетки найти температуры в четвертой точке i, k . При наличии данных о начальных условиях можно произвести расчет температуры в слое, начиная с ячейки $(i, k=1)$.

Метод расчета по междоузлиям

На рис. 1.54, в изображена ячейка сетки для этого метода расчета. В соответствии со схемой ячейки напомним систему уравнений в конечных разностях (1.137), как это сделано в работе [135].

$$\begin{aligned} \frac{\vartheta_{i,k-\frac{1}{2}} - \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}}}{\Delta Y} &= -\frac{1}{2}(\vartheta_{i,k-\frac{1}{2}} + \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}} - t_{i-\frac{1}{2},k-1} - t_{i-\frac{1}{2},k}); \\ \frac{t_{i-\frac{1}{2},k} - t_{i-\frac{1}{2},k-1}}{\Delta Z} &= \frac{1}{2}(\vartheta_{i,k-\frac{1}{2}} + \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}} - t_{i-\frac{1}{2},k-1} - t_{i-\frac{1}{2},k}). \end{aligned}$$

Для упрощения записи обозначим

$$t_1 = t_{i-\frac{1}{2},k-1}; t_2 = t_{i-\frac{1}{2},k}; \vartheta_1 = \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}}; \vartheta_2 = \vartheta_{i,k-\frac{1}{2}}.$$

При этом последняя система примет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\Delta Y} &= -\frac{1}{2}(\vartheta_2 + \vartheta_1 - t_1 - t_2); \\ \frac{t_2 - t_1}{\Delta Z} &= \frac{1}{2}(\vartheta_2 + \vartheta_1 - t_1 - t_2). \end{aligned} \right\} \quad (1.143)$$

Решая систему (1.143) относительно t_2 и ϑ_2 получим

$$\left. \begin{aligned} t_2 &= \frac{2\Delta Z V_1 + t_1(2+\Delta Y-\Delta Z)}{2+\Delta Z+\Delta Y}; \\ \vartheta_2 &= \frac{2Y t_1 + V_1(2-\Delta Y+\Delta Z)}{2+\Delta Z+\Delta Y}. \end{aligned} \right\} \quad (1.144)$$

Возвращаясь к общим обозначениям на схеме ячейки, будем иметь

$$\left. \begin{aligned} t_{i-\frac{1}{2},k} &= \frac{2\Delta Z \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}} + t_{i-\frac{1}{2},k-1}(2-\Delta Z-\Delta Y)}{2+\Delta Z+\Delta Y}; \\ \vartheta_{i,k-\frac{1}{2}} &= \frac{2\Delta Y t_{i-\frac{1}{2},k-1} + \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}}(2-\Delta Y+\Delta Z)}{2+\Delta Z+\Delta Y}. \end{aligned} \right\} \quad (1.145)$$

При наличии заданных граничных условий формулы (1.145) также позволяют произвести расчет теплообмена в слое окатышей. Сравнивая формулы (1.141) и (1.145), можно заметить, что последние требуют меньше вычислений для одной ячейки сетки. Однако производные $\Delta t/\Delta \tau$ и $\Delta \vartheta/\Delta h$, а также разность $(\vartheta - t)$ в первом случае определяются по четырем точкам ячейки, а во втором лишь по двум. Поэтому вычисления по формулам (1.141) будут более точными. Однако формулы (1.145) легче программируются для ЭВМ, особенно с точки зрения учета начальных и граничных условий.

Авторы работы [136] для численного расчета процесса теплообмена в слое рассматривают несколько иные выражения, не требующие вычисления температуры газа на каждом шаге расчета. Из системы (1.123) следует, что

$$\frac{\partial^2 t}{\partial Z \partial Y} = \frac{\partial \vartheta}{\partial Y} - \frac{\partial t}{\partial Y}, \quad (1.146)$$

где все еще считаем $t = t_m$, $\vartheta = t_r$.

Учитывая, что $\partial \vartheta / \partial Y = -\partial t / \partial Z$, получим уравнение второго порядка, эквивалентное системе (1.123):

$$\frac{\partial^2 t}{\partial Z \partial Y} + \frac{\partial t}{\partial Y} + \frac{\partial t}{\partial Z} = 0. \quad (1.147)$$

Так как производные можно записать в конечных разностях, то по схеме узлов (рис. 1.54, б) будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 t}{\partial Z \partial Y} &\approx \frac{1}{4\Delta Y \Delta Z} (t_{i,k} - t_{i,k-1} - t_{i-1,k} + t_{i-1,k-1}); \\ \frac{\partial t}{\partial Y} &\approx \frac{1}{2\Delta Y} (t_{i,k} + t_{i,k-1} - t_{i-1,k} + t_{i-1,k-1}); \\ \frac{\partial t}{\partial Z} &\approx \frac{1}{2\Delta Z} (t_{i,k} + t_{i-1,k} - t_{i,k-1} - t_{i-1,k-1}). \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения в (1.147) и решая относительно $t_{i,k}$, получим

$$t_{i,k} = \frac{1}{2 + \Delta Z + \Delta Y} [(2 + \Delta Z - \Delta Y)t_{i-1,k} + (2 - \Delta Z + \Delta Y)t_{i,k-1} - (2 - \Delta Z - \Delta Y)t_{i-1,k-1}]. \quad (1.148)$$

Формула (1.148) требует меньше вычислений по сравнению с формулой (1.145) и тем более с (1.141), легко программируется для ЭВМ. Но при одинаковых размерах ячейки точность вычислений по (1.148) значительно ниже, чем по (1.145) или (1.141), а в случае зависимости параметров задачи от температуры газа от вычисления последней избавиться все равно нельзя. Поэтому формула (1.148) имеет ограниченное применение.

Ниже при расчетах теплообмена в слое на ЭВМ используются формулы (1.145), как более простые для программирования. Производя численный расчет, учитываем, что величины K_1 и K_2 в системе (1.137), а следовательно ΔZ и ΔY , зависят от средних температур газа и окатышей в ячейке $\bar{\vartheta}$ и \bar{t} . В пределах ячейки считаем величины ΔZ и ΔY постоянными, но точное значение их вначале неизвестно. На первом шаге расчета в одной (i, k) -й ячейке принимаем

$$\bar{\vartheta}_{i,k} = \vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}}, \bar{t}_{i,k} = t_{i-\frac{1}{2},k-1}.$$

Определив по $\bar{\vartheta}_{i,k}$, $\bar{t}_{i,k}$ все параметры задачи (C_r , C_m и т. д.), рассчитываем $\Delta Y, \Delta Z$ затем по формулам (1.145) – величины $\vartheta_{i,k-\frac{1}{2}}$ и $t_{i-\frac{1}{2},k}$. На втором и последующих шагах среднюю температуру в ячейке сетки находим уже по следующим формулам:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\vartheta}_{i,k} &= (\vartheta_{i-1,k-\frac{1}{2}} + \vartheta_{i,k-\frac{1}{2}})/2; \\ \bar{t}_{i,k} &= (t_{i-\frac{1}{2},k-1} + t_{i-\frac{1}{2},k})/2. \end{aligned} \right\} \quad (1.149)$$

Последовательный расчет в ячейке ведем до тех пор, пока не будет достигнута требуемая точность расчета. Обычно точность расчета задается относительной величиной отклонения расчетной температуры окатышей (или газа) t на i -м шаге расчета от t на $(i-1)$ -м шаге расчета:

$$\left| \frac{t_i - t_{i-1}}{t_i} \right| < \text{eps}, \quad (1.150)$$

где eps – некоторое малое число, больше нуля.

Но величина q потока теплоты (в ячейке расчета) пропорциональна перепаду температур $\Delta t = t_r - t_m$ (возвращаемся к начальным обозначениям) и величине коэффициента теплопередачи k_v :

$$q_{\text{яч}} = \Delta t \cdot k_v.$$

При малых перепадах Δt или малой величине k_v заданная формулой (1.150) точность расчета неоправданно увеличивает время расчета, т. к. при этом $q_{\text{яч}}$ мало и влияние расчета в этой ячейке на общий

результат также незначительно. Целесообразно вести оценку точности расчета по величине deps , которая возрастала бы при уменьшении $q_{\text{яч}}$. Для этого нужно знать средний тепловой поток ячейки

$$q_{\text{яч}} = \Delta t_{\text{ср}} k_{\text{вср}}. \quad (1.151)$$

Тогда величину deps можно задать так:

$$\text{deps} = \text{eps} \frac{\Delta t_{\text{ср}} k_{\text{вср}}}{\Delta t \cdot k_{\text{в}}}. \quad (1.152)$$

Величины в знаменателе рассчитываются в каждой ячейке: $k_{\text{в}} = k_{\text{в}}(\bar{t}_{\text{г}}, \bar{t}_{\text{м}})$ по формуле (1.136); $\Delta t = \bar{t}_{\text{г}} - \bar{t}_{\text{м}}$. Величину в числителе определим из следующих соображений. Количество теплоты, передаваемой окатышам в процессе нагрева, равно

$$Q = V \bar{\rho}_{\text{н.ср}} \bar{C}_{\text{м}} \Delta t_{\text{н.ср}}, \quad (1.153)$$

где $\Delta t_{\text{н.ср}}$ – среднее значение $t_{\text{м}}$ за время нагрева $\tau_{\text{н}}$.

Так как теплота Q получается вследствие теплопередачи, то она равна

$$Q = V(k_{\text{вср}} \Delta t_{\text{ср}}) \tau_{\text{н}}, \quad (1.154)$$

где V – объем слоя окатышей.

Из формул (1.153) и (1.154) получим

$$(k_{\text{вср}} \Delta t_{\text{ср}}) = \frac{\bar{\rho}_{\text{н.ср}} \bar{C}_{\text{м}} \Delta t_{\text{н.ср}}}{\tau_{\text{н}}}. \quad (1.155)$$

Здесь $\bar{\rho}_{\text{н.ср}}$, $\bar{C}_{\text{м}}$ – средние величины насыпной плотности и теплоемкости окатышей в диапазоне температур от начала нагрева и до окончания;

$\tau_{\text{н}}$ – время нагрева, которое легко определить, если известна длина зоны нагрева и скорость ленты обжиговой машины.

Используя величину deps для задания точности расчета удастся существенно сократить время расчета, т. к. значительная часть расчета приходится на участки нагрева с малыми перепадами Δt .

С учетом изложенного составлена программа расчета теплообмена в слое окатышей применительно к обжигу на конвейерной машине. Расчет охватывается зона подогрева окатышей, разбитая на две подзоны, зона обжига и зона рекуперации.

1.15.5. Примеры расчета теплообмена в слое окатышей

Рассмотрим конкретные примеры расчета теплообмена в слое окатышей на ЭВМ с помощью разработанной программы. Программа предусматривает возможность варьирования многих параметров задачи, в частности C_m , C_r , w_r , λ_m , λ_r и т. д. в широком диапазоне температур от 0 до 1400 °С. Начальную температуру окатышей нужно задавать таблично, температуру газа на входе в слой – линейными функциями в каждой зоне расчета (I – зона подогрева, II, III – зона обжига, IV – зона рекуперации).

Наибольшую неопределенность при проведении расчета представляет собой величина суммарного коэффициента теплопередачи k_v , которая рассчитывается на основе зависимости обычного коэффициента теплоотдачи α_F от других, определяющих его значения параметров задачи. Такая зависимость обычно задается формулой

$$Nu = CRe^n,$$

где $Nu = \alpha_F d / \lambda_r$; $Re = w_r d / \nu_r$.

В настоящее время нет надежных данных, позволяющих определять α_F (следовательно, и k_v) для окатышей при их обжиге не только на конвейерной машине, но и в опытных установках типа аглочаша. Авторы работ [137–139] для расчета величины α_F предлагают использовать формулы В. Н. Тимофеева:

$$\begin{aligned} Nu &= 0,106Re, Re < 200; \\ Nu &= 0,61Re^{0,67}, Re > 200. \end{aligned} \quad (1.156)$$

Использование этих формул в расчетах применительно к конкретному процессу обжига окатышей (в аглочаше или на конвейерной машине) приводит к значительным расхождениям с экспериментальными данными. Н. Н. Бережной [140] считает, что формулы (1.156) значительно завышают величину коэффициента α_F (в 10–20 раз) по сравнению со значением α_F в реальных условиях. Причиной этого, по мнению Н. Н. Бережного, является нарушение структуры слоя окатышей при обжиге (неравномерность газового потока, образование мелочи и т. д.). В результате экспериментов на аглочаше Н. Н. Бережным получена формула

$$Nu = 0,000282Re^{1,5}. \quad (1.157)$$

Поэтому расчет теплообмена проведен применительно к обжигу в аглочаше института «Уралмеханобр» как с использованием (1.156), так и с использованием (1.157). Результаты расчета приведены на рис. 1.55. Там же приведены данные эксперимента. Кривая 2 аппроксими-

рует линейными участками экспериментальную кривую 1 температуры газа на входе в слой (требование программы). Отличие кривой 2 от кривой 1 в данном случае не существенно. В эксперименте температура окатышей измерялась на глубине 120 мм от поверхности слоя. В программе заложен расчет температур на глубине $n \cdot 100$ мм, где n – целое число. Кривая 6 отражает изменение температур на глубине 120 мм в опыте. Кривая 4, полученная с использованием формулы (1.156) В. Н. Тимофеева, показывает, что расчет дает сильную завышенную скорость нагрева (даже на глубине 200 мм против 120 мм температура по расчету растет много быстрее).

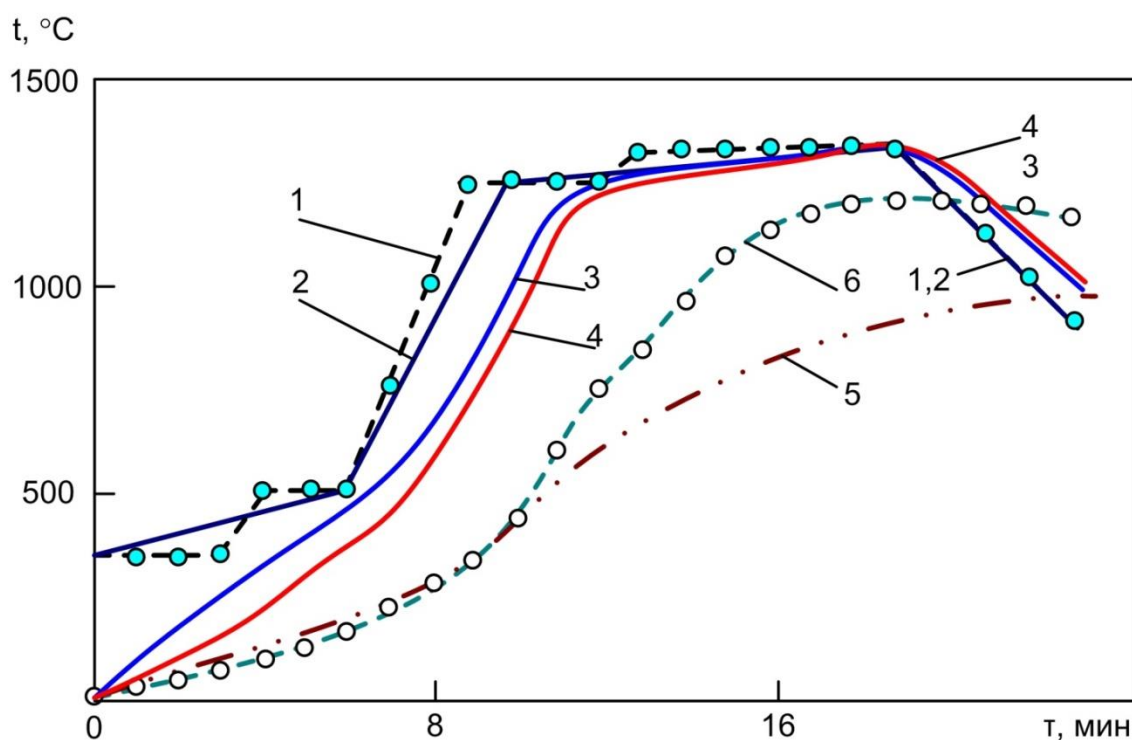


Рис. 1.55. Изменение температур газа и окатышей при обжиге в аглочаше: 2–5 – по расчету; 3, 4 – по формуле (1.156); 5 – по формуле (1.157); 6 – из эксперимента; 1, 2 – температура газа на входе в слой; 3–6 – температура окатышей; расстояние от поверхности слоя 100 (3, 5), 200 (4) и 120 мм (6).

Кривая 5 получена расчетом с помощью формулы (1.157) Н. Н. Бережного и соответствует глубине 100 мм от поверхности. Расчетная температура значительно ниже экспериментальной при температурах выше 500 °C и несколько выше при температурах ниже 250 °C. Следовательно, расчет по формуле В. Н. Тимофеева значительно занижает время нагрева, а по формуле Н. Н. Бережного не менее значительно завышает. Очевидно, применительно к нашим усло-

виям эксперимента на аглочаше, величина α_F должна занимать некоторое промежуточное значение (по сравнению с использованными в расчете крайними вариантами).

В расчете были приняты следующие определяющие решение задачи параметры. Начальная температура сухих окатышей всюду одинакова и равна 20 °С. Скорость фильтрации газа – теплоносителя $w_r = 0,8$ м/с. Диаметр окатышей $d = 13$ мм. Скорость движения ленты принята 1 м/мин, а длина зон I–IV вычислена так, чтобы время прохождения окатышами зон соответствовало эксперименту на аглочаше. Теплофизические характеристики окатышей приняты в соответствии с литературными данными [56] и приведены на рис. 1.56.

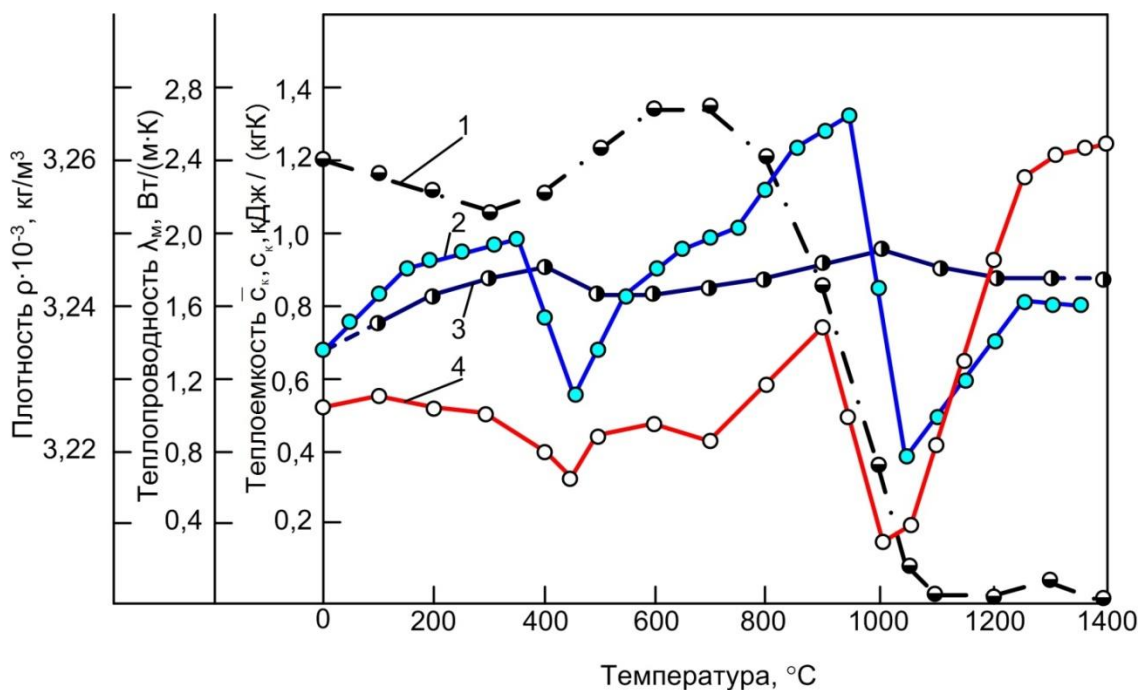


Рис. 1.56. Теплофизические характеристики окатышей:
 1 – плотность; 2 – средняя кажущаяся теплоемкость;
 3 – кажущаяся теплоемкость; 4 – теплопроводность

Теплофизические характеристики газа-теплоносителя приняты по данным [141] для дымовых газов при сжигании природного газа. Время расчета слоя высотой 0,6 м составляет 6–8 мин. Точность расчетов по тепловому балансу составила 0,1 %.

1.15.6. Влияние размера железорудных окатышей на интенсивность теплообмена в неподвижном слое

Теплообмен между газом и слоем железорудных окатышей на ленте обжиговых машин в значительной мере определяет производительность агрегатов и качество обжига. Интенсивность теплообмена зависит от плотности теплового потока, пропорциональной коэффициенту теплоотдачи и температурному напору. Коэффициент теплопередачи α_F , Вт/(м²·К), часто определяют по обобщенным зависимостям, предложенным В. Н. Тимофеевым [135, 137]. Однако, как уже отмечалось, Н. Н. Бережной [140] считает, что реальные значения α_F в 10–20 раз ниже значений, полученных по уравнениям В. Н. Тимофеевым, и разница объясняется изменением структуры слоя (индекс «сл») при обжиге – спекание, растрескивание и оплавление окатышей. Н. Н. Бережной полагает, что более точной является формула (1.157)

$$Nu = 0,000282Re^{1,5}.$$

Величина α_F не учитывает влияния внутреннего теплового сопротивления окатышей. По предложению Б. И. Китаева [125] она учитывается в поверхностном или объемном коэффициенте теплопередачи. Объемный коэффициент теплопередачи k_v , Вт/(м³·К), находят из выражения (1.136):

$$k_v = \frac{6C\lambda_r(1 - m)}{d^2[Re^{-n} + 0,1C\lambda_r/\lambda_m]}.$$

Из формулы (1.136) видно влияние свойств газового потока и материала, порозности и размера окатыша на величину k_v .

Рассмотрим влияние размера окатышей на величину k_v для зон подогрева и обжига конвейерной машины. Значения используемых далее величин приведены в табл. 1.36.

Чтобы с помощью выражения (1.136) найти зависимость $k_v = f_1(d)$, нужно сначала решить задачу газодинамического характера, т. е. определить зависимость $w_r = f_2(d)$. Для ее определения необходимо знать характеристику дымососа и всех элементов газового тракта, схему газопотоков и температуру газов. Примем, что температурный режим газопотоков при изменении диаметра окатышей не меняется и что коэффициенты гидравлического сопротивления элементов газового тракта не зависят от расхода газа через них. Поскольку газодинамическое сопротивление газового тракта неизвестно, но зависимость $w_r = f_2(d)$ рассчитана для нескольких значений коэффициента использования напора $k_{сл}^0$. Индекс «0» означает, что указанная величина принята для режима, характеризуемого приведенными выше

данными. В работе [142] величина коэффициента использования напора $k_{\text{сл}}^0$ оценена в 0,5–0,6, поэтому наши расчеты сделаны для величин $k_{\text{сл}}^0$, равных 0,5; 0,6 и 0,7.

Таблица 1.36

Характеристики режима, принятого за стандартный

№ п/п	Наименование величин	Условное обозначение	Единица измерения	Численное значение
1	Высота слоя с постелью	h	м	0,5
2	Размер окатышей	d	мм	13
3	Средняя скорость фильтрации в зоне подогрева–обжига	w_{Γ}	м/с	0,65
4	Средняя порозность в зоне подогрева–обжига	m	м ³ /м ³	0,324
5	Средняя температура газа–теплоносителя	t_{Γ}	°С	800
6	Средняя температура окатышей на выходе из зоны сушки	$t_{\text{м},1}$	°С	150
7	Средняя температура окатышей на выходе из зоны обжига	$t_{\text{м},2}$	°С	1200

В общем случае $P_0 = \Delta P_{\text{сл}} + \Delta P_{\text{т}}$, где P_0 , $\Delta P_{\text{сл}}$ и $\Delta P_{\text{т}}$ – соответственно полный напор дымососа, перепад давления в слое и в газоходе, Па; для стандартного режима $\Delta P_{\text{сл}} = \Delta P_{\text{сл}}^0$.

Можно принять, что $\Delta P_{\text{т}} = C_{\text{т}} w_{\Gamma,0}^2$, где $C_{\text{т}}$ – приведенный к скорости фильтрации коэффициент газодинамического сопротивления тракта. На i -м участке тракта $C_{\text{т},i} = C_i w_i / w_{\Gamma,0}^2$, где w_i – скорость газа на этом участке. При последовательном соединении элементов тракта $C_{\text{т}} = \sum C_{\text{т},i}$. При $C_{\text{т}} = \text{const}$ из равенства для $C_{\text{т},i}$ следует, что

$$\Delta P_{\text{т}} = \Delta P_{\text{т}}^0 (w_{\Gamma,0} / w_{\Gamma,0}^0)^2. \quad (1.158)$$

Так как $\Delta P_{\text{сл}} = k_{\text{сл}} P_0$, $\Delta P_{\text{т}} = (1 - k_{\text{сл}}) P_0$, то из уравнений $P_0 = \Delta P_{\text{сл}} + \Delta P_{\text{т}}$ и (1.158) получим

$$C_{\text{сл}} = (1 - (1 - k_{\text{сл}}^0) (w_{\Gamma,0} / w_{\Gamma,0}^0)^2). \quad (1.159)$$

Зависимость $k_{\text{сл}} = f(w_{\Gamma,0})$, вычисленная по формуле (1.159), приведена в табл. 1.37.

Таблица 1.37

Зависимость коэффициента $k_{\text{сл}}^0$ от скорости фильтрации

№ п/п	Скорость фильтрации $w_{\Gamma,0}$, м/с	$k_{\text{сл}}(w_{\Gamma})$		
		$k_{\text{сл}}^0 = 0,5$	$k_{\text{сл}}^0 = 0,6$	$k_{\text{сл}}^0 = 0,7$
1	0,1	0,98	0,99	0,99
2	0,3	0,89	0,91	0,93
3	0,5	0,70	0,76	0,82
4	0,7	0,41	0,53	0,65
5	0,9	0,04	0,23	0,42
6	1,1	—	—	0,14
7	1,3	—	—	—

Умножив $k_{\text{сл}}$ на P_0 легко определить $\Delta P_{\text{сл}}$ при данной скорости фильтрации $w_{\Gamma,0}$, т. е. можно считать известной зависимость

$$\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\Gamma,0}). \quad (1.160)$$

Величина P_0 рассчитывается по формуле $P_0 = \Delta P_{\text{сл}}^0 / k_{\text{сл}}^0$. Значение ΔP^0 находят расчетом по данным режима, принятого за стандартный (см. выше). Имеем

$$\Delta P_{\text{сл}} = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\Gamma,0}(w_{\Gamma,0})^2}{2} \frac{h}{d^0} k_t. \quad (1.161)$$

Значение $\zeta_{\text{сл}}$ найдем из выражения

$$\zeta_{\text{сл}} = \frac{4,48}{m^4 Re_{\text{сл}}^{0,214}} = \frac{4,48}{(0,324)^4 (252,3)^{0,214}} = 126,5.$$

Подставляя в уравнение (1.161) остальные данные, получим, что $\Delta P_{\text{сл}}^0 = 5250$ Па.

Зависимость $w_{\Gamma,0} = f_2(d)$ найдем графически, решая систему уравнений (1.160) и (1.161). Зависимости $\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\Gamma,0})$ по уравнению (1.161) приведены на рис. 1.56. Их пересекают кривые $\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\Gamma,0})$, вычисленные по уравнению (1.160), рассчитанные с помощью табл. 1.37. Точки пересечения кривых определяют решение системы уравнений (1.160) и (1.161) при различных значениях $k_{\text{сл}}^0$. Результаты графического решения приведены в табл. 1.38.

Для построения зависимости $k_V = f_1(d)$ примем значение λ_m по данным работы [56] равным 1,34 Вт/(м·К). Зависимость $w_{\Gamma,0} = f_2(d)$ находим из табл. 1.38 в соответствии с $k_{\text{сл}}$.

Таблица 1.38

**Зависимость скорости w_{Γ} от размера окатышей
при постоянной порозности**

Размер окатыша d , мм	Величина порозности m , $\text{м}^3/\text{м}^3$	Скорость фильтрации w_{Γ} , м/с		
		$k^0_{\text{сл}} = 0,5$	$k^0_{\text{сл}} = 0,6$	$k^0_{\text{сл}} = 0,7$
4	0,324	0,220	0,197	0,180
7	0,324	0,400	0,370	0,350
10	0,324	0,546	0,530	0,512
13	0,324	0,650	0,650	0,650
16	0,324	0,725	0,745	0,770
19	0,324	0,772	0,810	0,860
22	0,324	0,805	0,857	0,922
25	0,324	0,830	0,892	0,973

Расчеты проводили с использованием формул В. Н. Тимофеева и Н. Н. Бережного, чтобы в равенство (1.136) подставить то или иное значение C и n . Результаты расчета функции $k_V = f_1(d)$ приведены в виде непрерывных кривых на рис. 1.57 (в соответствии с формулами В. Н. Тимофеева) и на рис. 1.58 (в соответствии с формулой Н. Н. Бережного). В расчете принято, что порозность не зависит от размера окатышей. В работе [143] отмечается, что

$$m = 0,222d^{0,252}. \quad (1.162)$$

Учитывая эту зависимость, а также и то, что $m = 0,324$ при $d = 13$ мм, получим

$$m = 0,17d^{0,252}. \quad (1.163)$$

На рис. 1.59 приведена зависимость $\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\Gamma,0})$, рассчитанная по уравнению (1.161), но с учетом равенства (1.163). Эти кривые пересекаются кривыми $\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\Gamma,0})$, построенными с помощью данных табл. 1.37. Аналогично изложенному выше, по точкам пересечения кривых на рис. 1.60 найдены решения системы уравнения (1.160) и (1.161).

Используя зависимость $w_{\Gamma,0} = f_2(d)$, из табл. 1.38 рассчитываем по формуле (1.136) зависимость $k_V = f_1(d)$. Результаты расчета изображены пунктирными кривыми на рис. 1.57, 1.58.

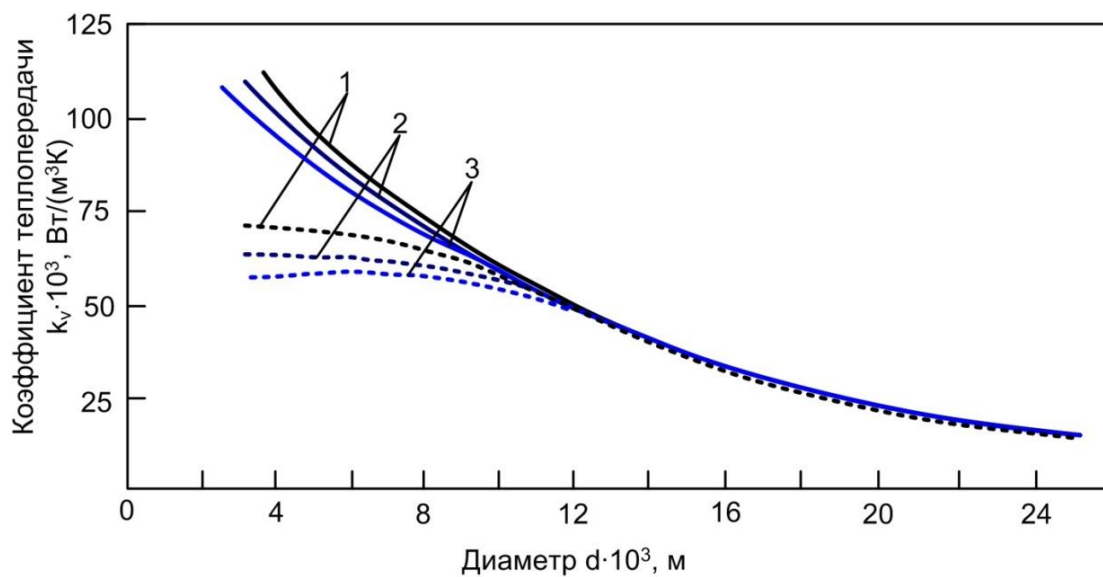


Рис. 1.57. Зависимость $k_v = f(d)$ при $k_{сл}^0 = 0,5$ (1); 0,6 (2); 0,7 (3)
(α_F принято по В. Н.Тимофееву);
сплошные линии – для $m = \text{const}$; пунктирные линии – для $m = \text{var}$

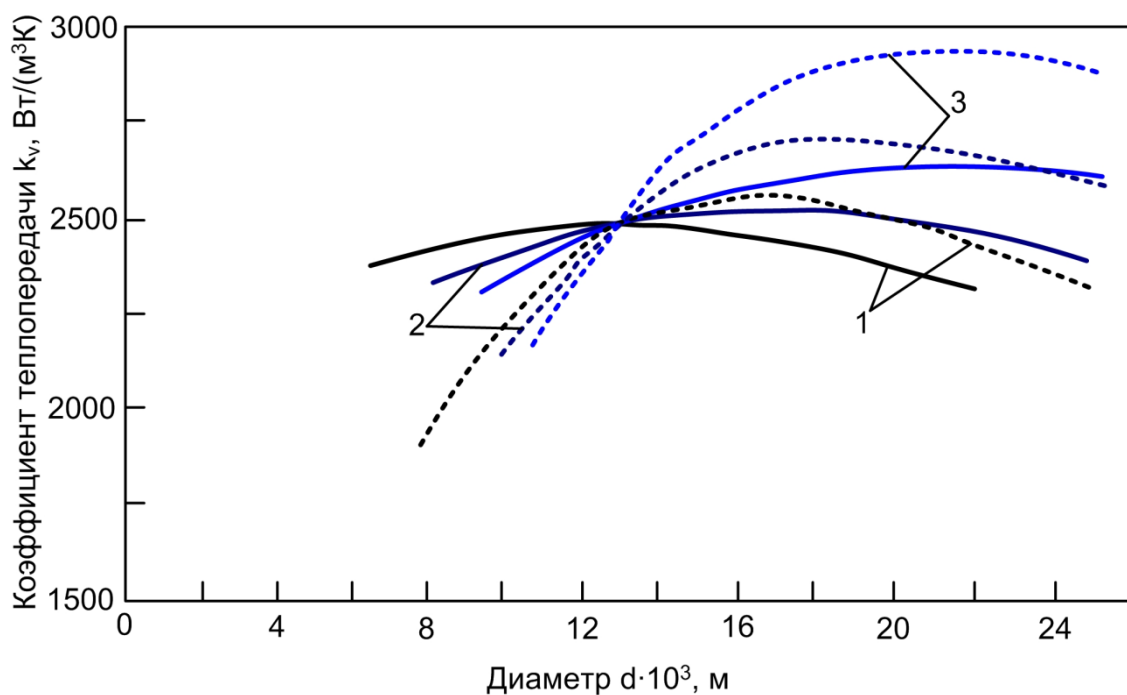


Рис. 1.58. Зависимость $k_v = f(d)$ при $k_{сл}^0 = 0,5$ (1); 0,6(2); 0,7(3)
(α_F принято по Н. Н. Бережному);
сплошные линии – для $m = \text{const}$; пунктирные линии – для $m = \text{var}$

Из рис. 1.57 видно, что в соответствии с формулой В. Н. Тимофеева уменьшение d сопровождается увеличением k_V , если порозность не будет зависеть от размера окатыша. Если порозность слоя изменяется в соответствии с формулой (1.163), то характер зависимости k_V от d при $d \geq 12$ мм остается практически такой же (с уменьшением d растет k_V). Однако при $d = 4-7$ мм в зависимости от $k_{\text{сл}}^0$ достигается максимум k_V , который с увеличением $k_{\text{сл}}^0$ сдвигается вправо, т. е. в сторону повышения d . Из анализа рис. 1.58 следует, что в соответствии с формулой Н. Н. Бережного величина k_V имеет выраженный максимум, сдвигающийся вправо при увеличении $k_{\text{сл}}^0$. При $k_{\text{сл}}^0 = 0,5-0,6$ и $m = \text{const}$ максимум k_V соответствует диаметру окатышей $d = 13-16$ мм. Если порозность растет с увеличением d в соответствии с формулой (1.163), то максимум k_V сдвигается вправо (штриховые кривые на рис. 1.57). Величина k_V , рассчитанная по формулам В. Н. Тимофеева, в 10–30 раз превышает значения k_V , полученные по формулам Н. Н. Бережного.

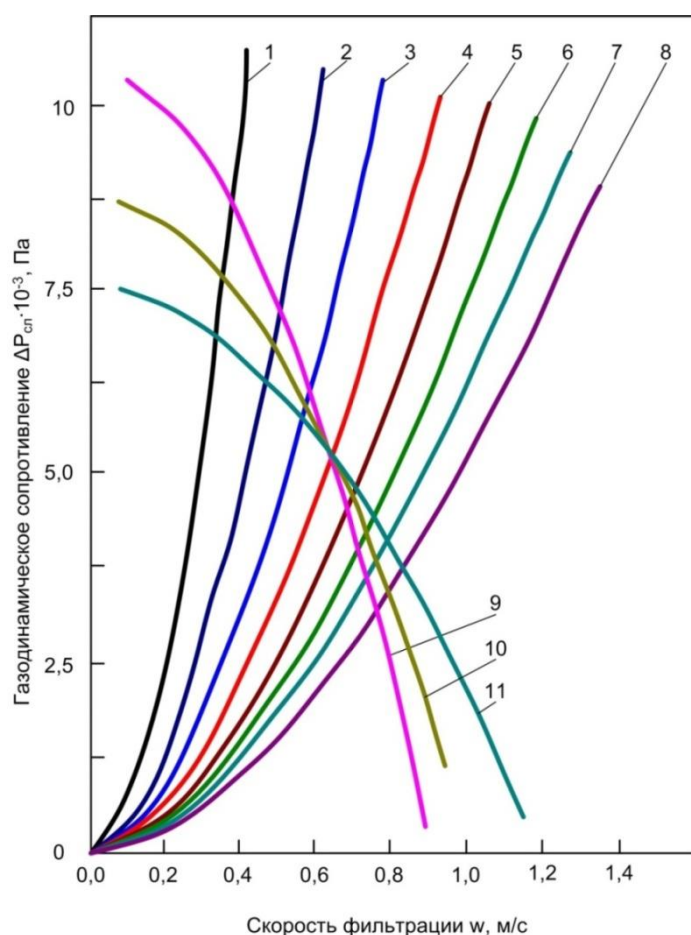


Рис. 1.59. Зависимость газодинамического сопротивления слоя $\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\text{г,0}})$ при $m = \text{const}$ и $d = 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25$ мм (соответственно кривые 1–8); 9–11 – перепад давления теплоносителя при $k_{\text{сл}}^0 = 0,5; 0,6; 0,7$

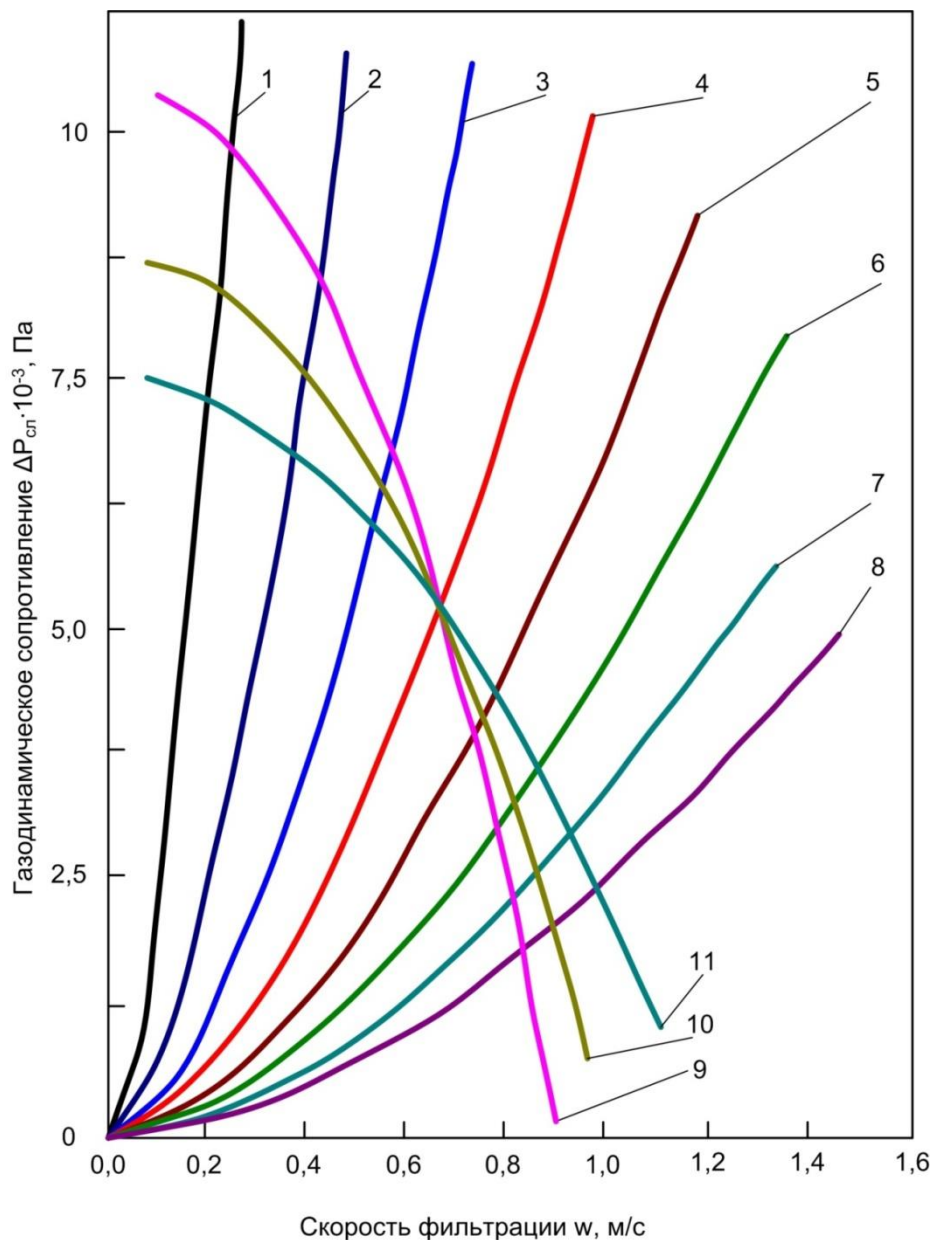


Рис. 1.60. Зависимость газодинамического сопротивления слоя $\Delta P_{\text{сл}} = f(w_{\text{г},0})$ при $m = \text{var}$ и $d = 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25$ мм (соответственно кривые 1–8); 9–11 – перепад давления теплоносителя при $k^0_{\text{сл}} = 0,5; 0,6; 0,7$

Таким образом, при расчете теплообмена в слое окатышей для зон нагрева и обжига более приемлемой является использование формулы (1.157) Н. Н. Бережного, определяющей коэффициент теплоотдачи. Порозность слоя здесь рекомендуется находить по формуле (1.163).

1.16. Кинетика взаимодействия углерода с оксидной фазой металлизированных окатышей

При охлаждении металлизированных окатышей в шахтных печах оксиды углерода и углеводородов разлагаются с выделением углерода, количество которого зависит от температуры, состава газовой фазы и других факторов [144]. В результате в продуктах восстановления присутствуют углерод сажистый, карбидный и растворенный в железе. В металлизированных качканарских окатышах оксиды железа и легирующих элементов (ванадия, титана, марганца) взаимодействуют с углеродом в сталеплавильных агрегатах при производстве стали. При этом происходит распределение железа и легирующих элементов между металлической и оксидной фазами, что определяет расход раскислителей и образование углерода в ванне. Восстановление оксидов железа углеродом сопровождается большим эндотермическим эффектом и значительными энергетическими затратами при выплавке стали в дуговых электропечах [145].

В настоящей работе [146] изучали влияние исходного содержания углерода в металлизированных окатышах на кинетику восстановления оксидной фазы в окатышах, имеющих степень металлизации 88 %. Средний исходный химический состав исследуемых окатышей приведен в табл. 1.39. Дериватографическими исследованиями установлено, что в диапазонах температур 400–500, 450–750 и 850–1320 °С массы образцов уменьшаются, максимальное уменьшение – при 440, 600 и 1800 °С. Химический анализ проб, нагретых до температур установления постоянной массы, показал практическое отсутствие в них углерода, наблюдаемый расход углерода указывает на протекание восстановительной реакции [16]. Наличие трех пиков указывает на многостадийность процесса восстановления. Низкотемпературные стадии (440–700 °С) связаны с взаимодействием сажистого углерода с оксидами железа. Разделение низкотемпературного восстановления на два этапа (при 440 и 600 °С) связано с восстановлением трехвалентного железа, небольшие примеси которого появляются вследствие пиррофорности губчатого железа.

Основная масса оксидов железа начинает восстанавливаться при 800–960 °С и заканчивается при 1250–1320 °С. При 680 °С наблюдается эндотермический эффект, а при 850 °С – экзотермический. Оба эффекта не сопровождаются изменением массы и связаны с изменением структуры железоуглеродистого раствора, составляющего основу металлизированных окатышей, и с растворением непрореагировавшего сажистого углерода [144]. Выше 800 °С весь углерод находится в растворенном виде или представлен карбидами железа, которые определяют кинетику высокотемпературного восстановления.

Средний химический состав качканарских окатышей

Содержание компонента, %								
Окатыши	SiO ₂	C	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃
Исходные обожженные	3,54	0,10	2,39	2,78	2,59	2,86	61,41	84,64
Металлизированные	3,34	2,53	2,53	2,16	2,75	11,89	80,84	–
Содержание компонента, %								
Окатыши	Fe _{мет}	V ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	S	CaO/SiO ₂
Исходные обожженные	0,18	0,57	0,04	2,94	0,10	0,23	0,003	0,79
Металлизированные	71,6 0	0,72	0,05	3,30	0,11	0,29	0,004	0,65

Установлено, что процессы восстановления оксидов замедляются в окатышах с большим содержанием восстановителя, т. к. он связывает углерод в карбиды, восстановительная способность которых ниже, чем у растворенного углерода [16]. При содержании [C] > 3 % на кривых изменения температуры окатыша со временем отмечаются четко выраженные площадки при 1150 °С, свидетельствующие о появлении жидкой фазы, по составу близкой к чугуноу. Углеродистый расплав восстанавливает оксиды быстрее, чем углерод в твердом железе, способствуя снижению температуры.

Таким образом, проведенные исследования показали, что основная масса оксидов металлизированных окатышей восстанавливается при 1000–1300 °С углеродом, растворенным в железе, причем механизм реакции существенно зависит от количества углерода. Следовательно, использование металлизированных окатышей в сталеплавильных агрегатах требует знания количественной зависимости между степенью расходования углерода, временем и температурой в указанном диапазоне температур.

Математическое описание изотермического восстановления остаточных оксидов в металлизированных окатышах углеродом, растворенным в железе, проводили при допущении, что изотермическую реакцию в бесконечно малом промежутке времени можно рассматривать как изотермическую. Обобщенное кинетическое уравнение гетерогенной реакции для изотермических условий можно представить в виде [34]

$$d\alpha/d\tau = A \exp(-E/RT)f(\alpha), \quad (1.164)$$

где α – степень превращения, доли ед;

A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹;

E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

T – абсолютная температура, К;

τ – время, с;

R – газовая постоянная, кДж/(моль К);

$f(\alpha)$ – функция степени превращения, вид которой определяется механизмом процесса.

Интегрируя уравнение (1.164) при постоянной скорости нагрева $a = dT/d\tau$, получим

$$\int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (1.165)$$

Используя приближенное интегрирование правой части уравнения и логарифмируя результат, получим

$$\lg\left(\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} / T^2\right) \approx \lg \frac{AR}{aE} - \frac{E}{2,3RT}. \quad (1.166)$$

Вид интегральных функций $F_i = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ для различных механизмов и режимов гетерогенных процессов приведен в [34]. Если экспериментальная зависимость степени превращения от температуры описывается уравнением (1.166), то зависимость в координатах $\lg F_i - 1/T$ должна быть линейной. Рассчитывая значения $\lg F_i$ подстановкой величин α , определяемых из дериватограмм при разных температурах, построили зависимости, в которых линеаризация имеет место только при условии, что

$$F_i = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}. \quad (1.167)$$

Соотношение (1.167) известно в литературе как уравнение Авраами–Ерофеева. Регрессионный анализ, проведенный с помощью ЭВМ, показал, что экспериментальные данные с коэффициентом корреляции 0,96–0,98 описываются линейным уравнением вида

$$y = b_1 + b_0 x, \quad (1.168)$$

где $y = \lg\{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} / T^2\} \quad (1.168, a)$

$$b_1 = \lg(AR/\alpha E); \quad (1.168, б)$$

$$b_0 = E/2,3R; \quad (1.168, в)$$

$$x = 1/T. \quad (1.168, г)$$

Коэффициенты регрессионного уравнения (1.168) и рассчитанные по соотношениям (1.168, б) и (1.168, в) значения E и A сведены в табл. 1.40. Здесь же показаны конечные кинетические уравнения, связывающие степень расходования углерода с температурой и скоростью нагрева. Зная связь температуры со временем $T = 293 + a\tau$, можно определить степень расходования углерода в любой момент времени.

Таблица 1.40

Регрессионный анализ уравнения (1.168)

Но- мер об- разца	Коэффициенты уравнения регрессии		Коэффи- циент корреля- ции	Скорость нагрева a , °C/с	Энергия ак- тивации E , кДж/моль	Предэкспо- ненциальный множитель A	Кинетическое уравнение
	$b_0(x)$	b_1					
1	–4140,2	–3,011	0,995	0,200	79,17	1,870	$\lg \frac{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{1,95 \cdot 10^{-4}}{a} - \frac{4140}{T}$
2	–2601,5	–4,397	0,963	0,225	49,75	0,054	$\lg \frac{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{0,9 \cdot 10^{-5}}{a} - \frac{2601,6}{T}$
3	–2945,8	–4,175	0,969	0,208	56,33	0,094	$\lg \frac{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{1,39 \cdot 10^{-5}}{a} - \frac{2945,7}{T}$
5	–2702,7	–4,300	0,996	0,227	51,68	0,071	$\lg \frac{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{1,14 \cdot 10^{-5}}{a} - \frac{2702,5}{T}$
7	–2974,6	–4,127	0,981	0,208	56,88	0,106	$\lg \frac{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{1,55 \cdot 10^{-5}}{a} - \frac{2974,4}{T}$
8	–3334,3	–3,985	0,988	0,238	63,76	0,189	$\lg \frac{[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}}{T^2} = \lg \frac{2,46 \cdot 10^{-5}}{a} - \frac{3334,2}{T}$

Полученные формулы дают представление о количестве израсходованного углерода, однако не вскрывают механизм восстановления, т. к. уравнение Авраами–Ерофеева (1.167) носит скорее эмпирический, чем теоретический характер [147]. Более того, проведенный кинетический анализ не позволяет ответить на вопрос, какие оксиды восстанавливаются углеродом. В то же время характер распределения легирующих элементов между металлической и шлаковой фазами определяет характер использования вторично восстановленных металлизированных окатышей в сталеплавильных агрегатах.

В окатышах со значительным развитием жидкой фазы алюминий переходит в кальций – силикатный расплав. Если жидкости при обжиге окатышей оказывалось настолько много, что она проникала во все межзернистые промежутки, то все элементы, в том числе и Ti, находились преимущественно в расплаве. По данным химического (табл. 1.39) и рентгеноспектрального анализов содержание минералов в металлизированных окатышах представляется следующим образом:

Фаза	Содержание, %
Железо металлическое	71,5
Ульвошпинель ($2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$)	7,5
Герценит ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)	2,5
Вюстит (магнезиальный)	3,0
Стекло, силикатные минералы	15,5

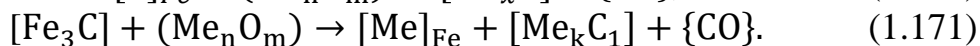
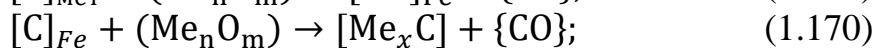
Полученные результаты свидетельствуют о том, что оксиды железа, титана и ванадия, которые могут взаимодействовать с углеродом, не находятся в чистом виде, а связаны в сложные соединения и стекло. Количество последнего зависит от содержания расплава при обжиге окатышей на Качканарском ГОКе, т. к. температура металлизации в шахтных печах ниже температуры появления жидкой фазы [148]. Изучение изменения минералогического состава в процессе восстановления качканарских металлизированных окатышей углеродом показало, что неметаллическая фаза в таких окатышах крайне мелкодисперсна, что затрудняет минералогический анализ образцов, подвергшихся термовосстановительной обработке. Выявлено также, что легирующие и шлакообразующие элементы перераспределяются, в частности, в образцах с исходным содержанием 2,63 и 5,20 % C, шлаковая фаза содержит Ca, Mg, Al, Ti, V, Si. Кроме того, отмечены включения титанатов кальция и ванадатов магния. При 1320–1350 °C в образцах с 2,68 и 2,09 % C зафиксировано появление титанованадиевого шпинелида, цементируемого магнезиальным стеклом.

Можно сделать вывод о том, что часть титана и алюминия из шпинелидных соединений в исходных металлизированных окатышах переходит в безжелезистые образования. Это возможно только в случае восстановления оксидов железа из шпинелидов металла. Кроме того, зафиксированные включения свободного кварца в восстановленных образцах, которых не было в исходных, свидетельствуют об образовании металлического железа из железо-кальций-силикатного стекла. Анализ распределения ванадия в восстановленных окатышах показал, что выделить конкретные минералогические формы, в которых он присутствует (кроме незначительных количеств титано-ванадиевого шпинелида) не удалось. Отмечаются его равномерные вкрапления в матрице металлического железа.

Таким образом, минералогический анализ показал, что углерод при нагреве металлизированных окатышей из качканарского концентрата расходуется преимущественно на восстановление Fe и V до металлического состояния из стекла и шпинелидов, при этом оставшиеся оксиды Ti и Al связываются с Ca и Si. Минералогический анализ носит качественный характер и не дает сведений о содержании легирующих элементов в металлической и оксидной фазах. В то же время эти сведения необходимы для разработки технологии использования металлизированных качканарских окатышей при выплавке стали.

Ниже приведены результаты исследования по распределению легирующих элементов в качканарских металлизированных окатышах после их довосстановления углеродом. Из предыдущего минералогического анализа следует ожидать преимущественное накопление титана в шлаковой фазе металлизированных окатышей после их довосстановления и частичного перехода ванадия в железо. Для оценки степени восстановления Ti, V и Mn химическим анализом определяли их содержание в шлакометаллических фракциях, полученных рассевом дробленых металлизированных окатышей после их восстановления. Для опытов использовали металлизированные в опытно-промышленной печи Белорецкого металлургического комбината окатыши, содержащие, %: 3,7 C и 12,4 FeO (тип 1); 1,8 C и 12,1 FeO (тип 2). Металлизированные продукты термообрабатывали при 1100–1350 °C в печи с открытым угольным нагревателем (слабоокислительная атмосфера с 1 % O₂ в смеси с CO, CO₂ и N₂) и в печи с контролируемой атмосферой, которую заполняли аргоном и создавали вакуум с разрежением до 10⁻⁸ Па. Навеску окатышей (50–100 г) в корундовом тигле помещали в предварительно нагретую печь и выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. После охлаждения окатыши взвешивали, дробили и рассеивали через сита на фракции, мм: крупную > 2,5, среднюю 1,0–2,5 и мелкую < 1,0.

В процессе термообработки в соответствии с дериватографическим анализом масса пробы уменьшалась, %: в слабоокислительной среде – на 1,8–3,5, в атмосфере аргона – на 2,0–3,7, в вакууме – на 3,4–6,6. Наряду с восстановлением металлическое железо спекалось и коагулировало, на поверхности трещин и пор выделялись капельки расплава. Результаты визуального наблюдения за восстановленными окатышами показали, что в атмосфере, содержащей СО, окатыши сваривались уже при 1250 °С, причем этот процесс сопровождался выделением жидкой металлической среды. Температура сваривания в аргоне и в вакууме на 50 °С выше. Указанные явления связаны с разной степенью расходования углерода на восстановление оксидов Fe, V, Mn, Ti в области исследуемых температур углеродом, растворенным в железе, и карбидами по реакциям:



Поскольку продукт этих реакций – СО, то его присутствие в газовой фазе сдвигает равновесие влево и обеспечивает большее количество остаточного углерода. Последний снижает температуру плавления железа, а появляющийся расплав вызывает слипание окатышей. В аргоне и особенно в вакууме отсутствие газообразных продуктов реакций (1.169)–(1.171) приводит к быстрому расходованию углерода и повышению температуры плавления железа. Это позволяет выдерживать окатыши без слипания в интервале 1250–1300 °С, в котором растворимость карбидов марганца и ванадия в аустените сравнительно велика [149] и эти элементы в значительной мере могут переходить в металлическую фазу. Растворимость карбидов титана в железоуглеродистых сплавах ничтожна, поэтому восстановление железисто-титанистой шпинели приводит к связыванию Ti с другими компонентами окатыша, например с известью, с образованием титаната кальция. Это подтверждается данными по зависимости количества легирующих элементов V, Ti, Mn от содержания железа в шлакометаллических фракциях разной крупности. Из рис. 1.61 и 1.62 следует, что в случае сравнительно большой концентрации С в окатышах (~3,7 %) при 1200–1300 °С содержание V одинаково в высокожелезистых и низкожелезистых фракциях. В то же время при низком содержании С (~1,5 %) ванадием обогащена низкожелезистая фракция (рис. 1.61, б). Эти результаты коррелируют с данными минералогических исследований, где указывалось, что в исходных металлизированных окатышах ванадий преимущественно связан со шлаком, а при высокотемпературном восстановлении углеродом частично переходит в железо. Ана-

логичная картина наблюдается в отношении марганца (рис. 1.63 и 1.64), но только для атмосфер, не содержащих CO , в которых восстановление наиболее интенсивно. По другому ведет себя титан (рис. 1.65): в окатышах с высоким C ($\sim 3,7\%$) низкожелезистые фракции содержат в 5–6 раз больше Ti , что однозначно указывает на его сосредоточение в шлаковых включениях.

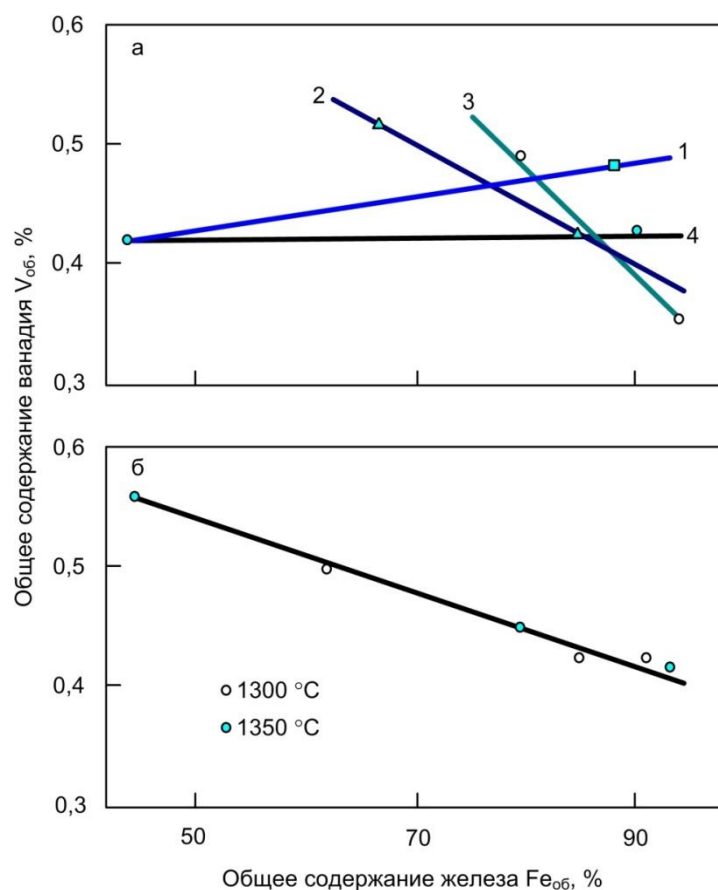


Рис. 1.61. Зависимость содержания ванадия в шлакометаллической фракции от содержания железа после термообработки в печи с угольным нагревателем:
a и *б* – окатыши с исходным содержанием $[\text{C}]_{\text{исх}} = 3,7$ и $1,8\%$ соответственно;
 температура выдержки, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 1250; 2 – 1200; 3 – 1100; 4 – 1300

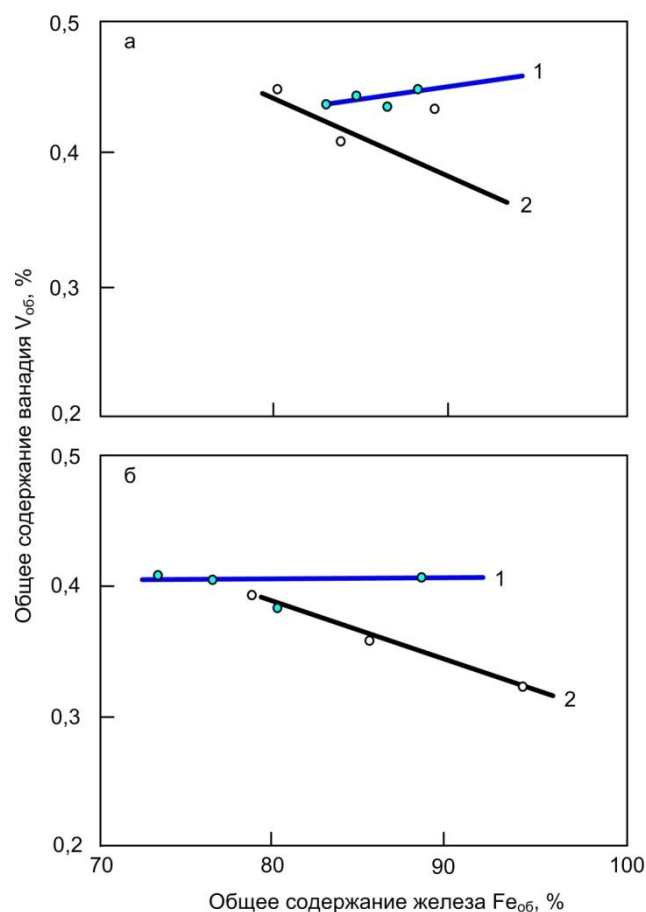


Рис. 1.62. Зависимость содержания ванадия в шлакометаллической фракции от содержания железа после термообработки окатышей с исходным содержанием углерода $[C]_{исх} = 3,7\%$ в вакууме (а) и в атмосфере аргона (б); температура выдержки, °C: 1 – 1300; 2 – 1200

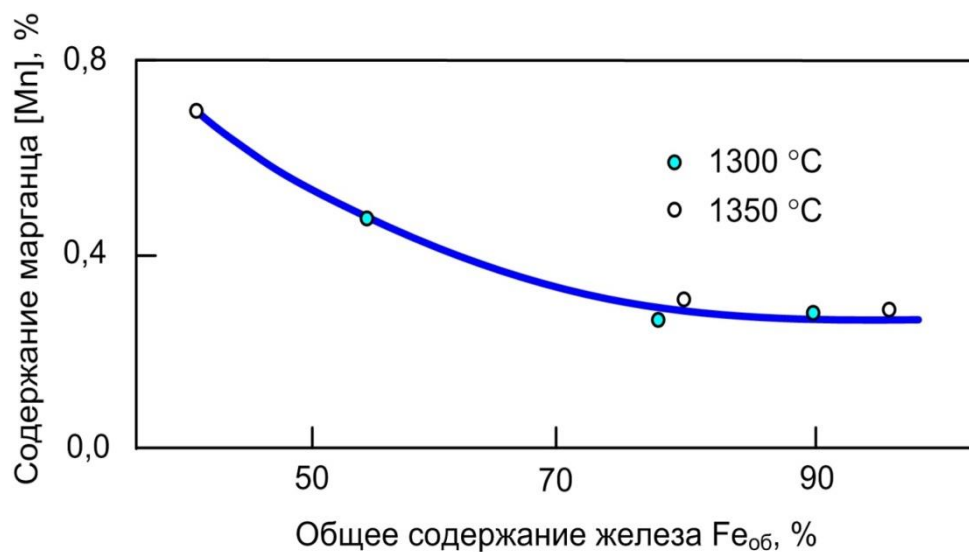


Рис. 1.63. Зависимость содержания марганца в шлакометаллической фракции от содержания железа после термообработки окатышей с исходным содержанием углерода $[C]_{исх} = 1,8\%$ в печи с угольным нагревателем

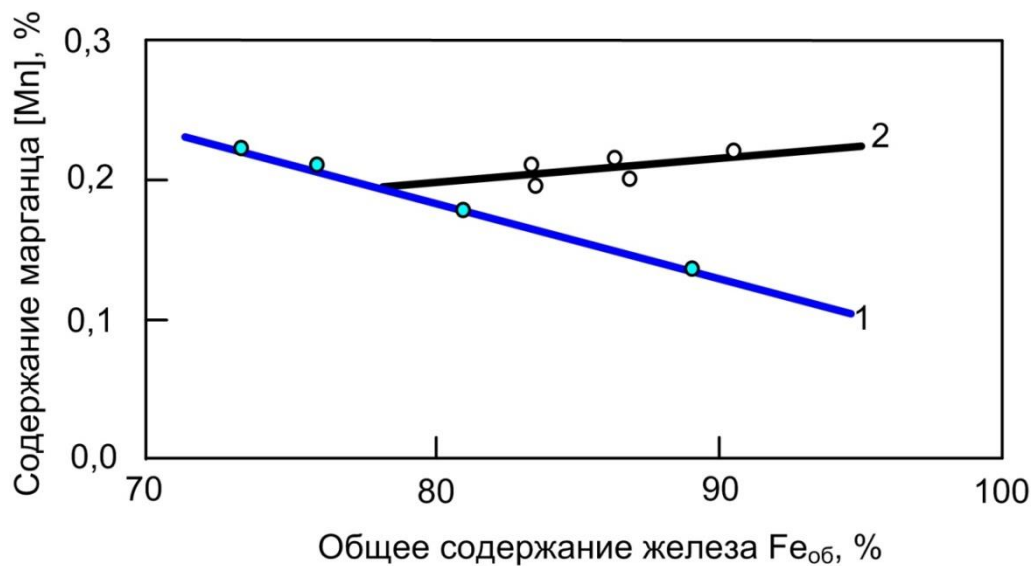


Рис. 1.64. Зависимость содержания марганца в шлакометаллической фракции от концентрации железа после термообработки окатышей с исходным содержанием углерода $[C]_{исх} = 3,7\%$ при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, термообработка окатышей: 1 – в атмосфере аргона; 2 – в вакууме

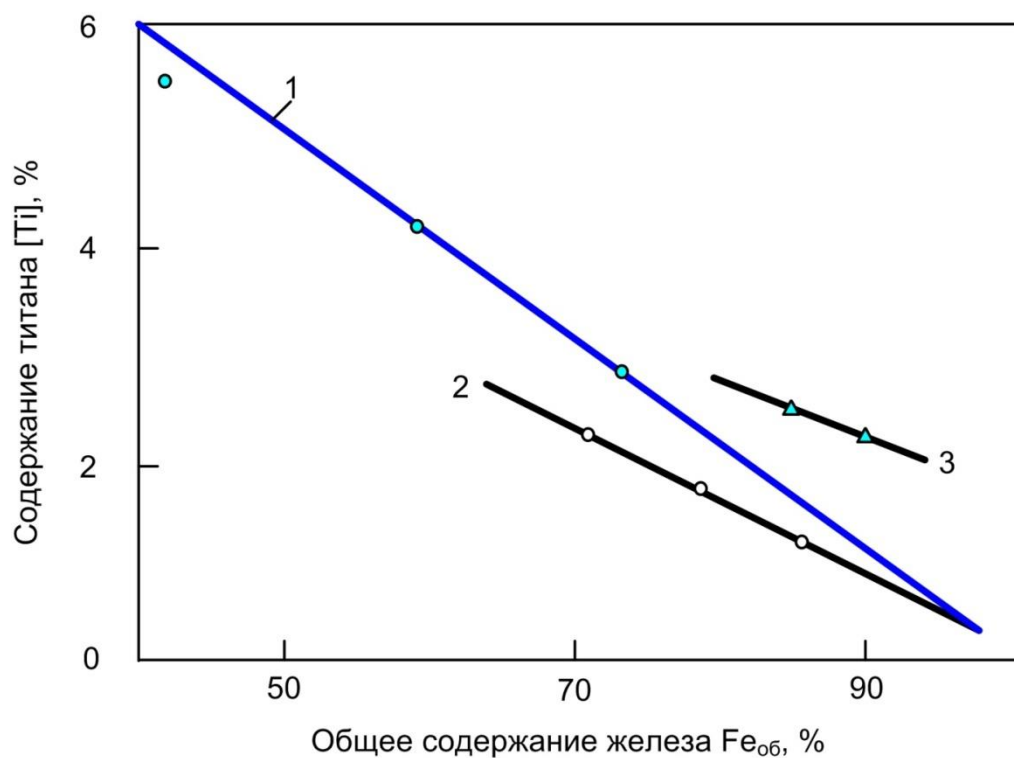


Рис. 1.65. Зависимость содержания титана в шлакометаллической фракции от содержания железа при термообработке окатышей с исходным содержанием углерода $[C]_{исх} = 3,7\%$ при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 – в печи с угольным нагревателем; 2 – в атмосфере аргона; 3 – в вакууме

Следовательно, в ходе безокислительного нагрева углеродсодержащих металлизированных окатышей наиболее интенсивно восстанавливается ванадий, причем высокая степень его перехода в металл наблюдается для всех изученных газовых сред. В меньшей степени восстанавливается Mn и совсем незначительно Ti. Однако в вакууме восстанавливаются все элементы.

Полагая, что легирующие элементы полностью отсутствуют в исходных металлизированных окатышах, рассчитали степень восстановления V, Mn и Ti. Количество восстановленных элементов определяли по их содержанию в наиболее железистой (90 % Fe_{об}) фракции крупностью > 2,5 мм. Поскольку ее выход довольно высок и составляет 70–80 %, то ошибка за счет потерь легирующих в шлакометаллических фракциях с низким содержанием железа незначительна. Результаты расчетов для окатышей с 3,7 % C, выдержанных в течение 20 мин при разных температурах, приведены в табл. 1.41.

Таблица 1.41

Степень восстановления, %, легирующих элементов при 20-мин. изотермической выдержке окатышей, содержащих, %:
3,7 C; 12,4 FeO, при температурах, °C: 1200/1250/1300

Элемент	Печь с угольным нагревателем	Аргон	Вакуум
V	63,3/81,0/74,3	68,0/74,0/76,0	73,5 / – /88,9
Mn	– / – /30–40	– / – /43,0	– / – /88,7
Ti	– / – /4,0	– / – /2–7	– / – /70,0

Понижение степени восстановления в печи с угольным нагревателем и в атмосфере аргона при 1300 °C по сравнению с 1250 °C вызвано замедлением восстановления при оплавлении окатышей. В вакууме этого не происходит, т. к. углерод быстро расходуется на восстановление и не снижает температуру плавления железа.

Выполненные исследования довосстановления металлизированных качканарских окатышей позволяют рекомендовать технологические схемы подготовки шихты к выплавке стали с использованием губчатого железа. Высоких степеней металлизации качканарских окатышей в шахтных печах достичь трудно из-за появляющегося плотного слоя металлического железа, препятствующего диффузии газообразных восстановителей. Получение окатышей, содержащих больше 70–75 % Fe_{мет}, связано со значительной потерей производительности шахтных печей. В то же время выделяющийся при охлаждении сажистый углерод хорошо растворяется в железе, допуская активное довосстановление практически всех оксидных включений.

Использование восстановительного потенциала углерода позволяет сократить расход электроэнергии в электросталеплавильных печах за счет сокращения количества теплоты, потребляемой на восстановление, и выхода шлака. Предварительное довосстановление позволит также гомогенизировать состав окатышей по углероду и стабилизировать технологический режим плавки.

Исходя из полученных результатов ясно, что предварительный нагрев металлизированных окатышей следует проводить в атмосфере, исключающей окисление губчатого железа и с минимальным количеством CO , что позволит интенсифицировать восстановление железа и легирующих элементов. Наиболее реальной с технической точки зрения представляется атмосфера, содержащая 0,1–1,0 % O_2 и меньше 1 % CO . Получить ее можно в барабанных печах при сжигании газа с коэффициентом избытка воздуха $\sim 1,02$ – $1,05$. Указанный состав атмосферы позволит поднимать температуру нагрева окатышей до 1250–1300 °C без их оплавления и обеспечивает свободный сход материала из печи.

Нагрев до указанных температур со скоростью 10–15 °C/мин, как следует из формул, приведенных в табл. 1.40, позволит полностью провести довосстановление. При этом окатыши попадут в зону температур возможного образования расплава (выше 1250 °C), имея степень расходования углерода 0,8–0,9. Это исключит науглероживание железа и выделение жидкой фазы. Более высокие скорости нагрева окатышей вряд ли допустимы, т. к. они увеличивают остаточное содержание углерода при температуре выше 1250 °C и вызовут сплавление материала. Скорости нагрева выше 10 °C/мин приведут к снижению производительности барабанной печи и к увеличению затрат на передел. Предварительное восстановление шихты, содержащей губчатое железо, в барабанных печах более экономично, чем в сталеплавильных.

Следует заметить, что рассматриваемый способ приемлем для окатышей, содержащих легирующие добавки V, Mn, оксиды которых легко восстановимы и карбиды хорошо растворяются в железе, Ti остается в шлаке и скачивается вместе с ним. Переработка этих шлаков с низким содержанием Ti вряд ли рентабельна. В то же время полученные результаты указывают на реальный путь получения более богатых титанистых лигатур, особенно для окатышей с повышенным содержанием TiO_2 .

Результаты исследований показывают, что после термообработки в слабоокислительной среде при 1250–1300 °C металлизированных окатышей, содержащих C и оксиды V и Ti, ванадий преимущественно находится в металлической фазе, а титан в шлаковой, соответственно после дробления таких окатышей металлическая магнитная фаза обо-

гащена ванадием, а менее магнитная с большим количеством шлака – титаном. Разделение этих фаз и соответствующее получение лигатур вполне допустимо методом магнитной сепарации. Для разработки соответствующей технологии необходимо подобрать крупность дробления, тип и режим магнитных сепараторов.

1.17. Методика определения физико-химических характеристик зернистых материалов

Определение физико-химических и физико-механических характеристик зернистых материалов связано со значительными трудностями. Во многом это обусловлено тем, что зернистый материал может быть представлен тем или иным набором фракций. В таких условиях физико-химический параметр, определенный в опыте с какой-либо узкой фракцией, будет не представителем для всего зернистого материала. С другой стороны, если определять этот параметр экспериментально для ряда фракций, то дальнейшее простое арифметическое усреднение тоже может дать не представительный для данной зернистой массы результат.

Усреднение, по-видимому, следует проводить с учетом возможного долевого вклада каждой фракции, и, кроме того [150], по некоторому определяющему данный физико-химический параметр свойству зернистой массы. Так, например, гетерогенная химическая реакция развивается на поверхности зернистого материала, поэтому естественно при определении эффективного среднего значения константы скорости реакции усреднение производить по долевному вкладу каждой узкой фракции в общую поверхность зернистого материала. Другая важная характеристика зернистого материала, в частности металлургических окатышей, – прочность – зависит от количества дефектов структуры данной массы окатышей. Поэтому прочность смеси окатышей различной фракции будет определяться объемом (или массой), который вносит данная фракция в общий объем (или массу) смеси. Относительную массу отдельной фракции φ_i можно определить экспериментально по результатам рассева по формуле

$$\varphi_i = m_i / \sum_{i=1}^n m_i, \quad (1.171)$$

где m_i – масса данной фракции (результат рассева);

n – число фракций, выделенных для всей массы материала.

Показатель усредненной прочности данной смеси окатышей можно определить по формуле

$$P = \sum_{i=1}^n P_i \varphi_i, \quad (1.173)$$

где P_i – показатель прочности данной узкой фракции, Н/окатыш.

С другой стороны, относительную массу отдельной фракции можно определить исходя из того или иного закона распределения частиц по величине диаметра. Например, в случае нормального закона распределения плотность распределения выражается известной [151] функцией

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-d_{cp})^2/(2\sigma^2)}, \quad (1.174)$$

где x – диаметр окатышей, мм;

d_{cp} – средний диаметр окатышей, мм;

σ – среднеквадратичное отклонение x от d_{cp} .

Масса узкой фракции окатышей при этом найдется из выражения

$$m_i = A \int_{d_i}^{d_{i+1}} x^3 f(x) dx, \quad (1.175)$$

где $A = \pi N \rho / 6$; ρ и N – плотность и общее число окатышей.

Так как выражение (1.175) должно быть справедливо при любом значении A , то принимаем $A = 1$. После интегрирования имеем

$$m_i = \sum_{v=0}^3 c_v \sigma^v d_{cp}^{3-v} \Delta \Phi_{v,i}, \quad (1.176)$$

где $c_{v=0} = c_{v=3} = 1$; $c_{v=1} = c_{v=2} = 3$;

$$\begin{aligned} \Delta \Phi_{v,i} &= \Phi_v(\Delta d_{i+1}/\sigma) - \Phi_v(\Delta d_i/\sigma); \\ \Delta d_i &= d_i - d_{cp}; \end{aligned} \quad (1.177)$$

$$\Phi_v(\Delta d/\sigma) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\Delta d/\sigma} t^v e^{-t^2/2} dt. \quad (1.178)$$

Значения $\Phi_v(\Delta d/\sigma)$ могут быть найдены по графикам, приведенным на рис. 1.66.

Ниже приведены для сравнения фракционные составы трех проб промышленных окатышей Качканарского ГОКа, полученные путем рассева (числитель) и путем расчета (знаменатель) по выражениям (1.172), (1.176)–(1.178) (табл. 1.42).

При расчетах принимаем $d_{cp} = (d_{max} + d_{min})/2$, а $\sigma = (d_{max} - d_{min})/2$, что соответствует 99 % вероятности попадания окатыша диаметром d в интервал $(d_{max} - d_{min})$. Видно, что предположение о нормальном законе распределения окатышей по их размеру хорошо согласуется с опытом.

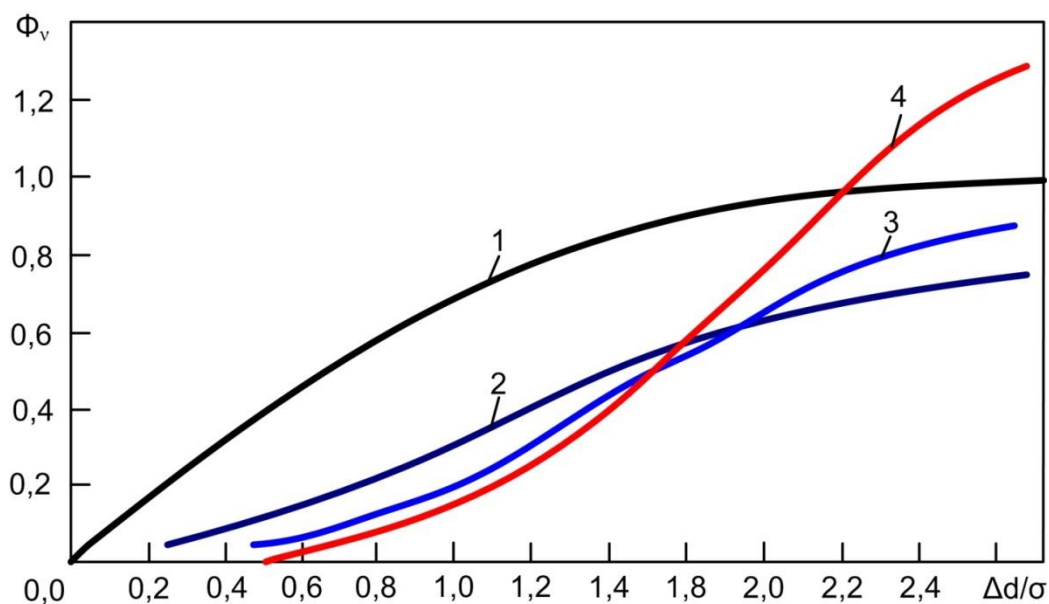


Рис. 1.66. Графики функций $\Phi_v(\Delta d/\sigma)$:
 1 – $\nu = 0$; 2 – $\nu = 1$; 3 – $\nu = 2$; 4 – $\nu = 3$

Таблица 1.42

Фракционные составы окатышей Качканарского ГОКа

Номер пробы	Содержание, %, окатышей фракции, мм			
	<10	10...12	12...15	>15
1	4,2/4,0	18,9/18,5	57,9/54,0	19,0/23,5
2	3,9/3,0	11,3/13,5	48,0/48,0	36,8/35,5
3	2,1/2,0	12,8/14,4	55,3/57,0	29,8/26,6
Среднее	3,4/3,0	14,3/15,5	53,7/53,0	28,5/28,5

С использованием формул (1.172), (1.176)–(1.178) были оценены фракционные составы окатышей, полученных в лабораторных условиях (99 % фракции 10–15 мм), и окатышей промышленного производства (99 % фракции 7,5–18,5 мм):

Состав, %, окатышей размером, мм							
Окатыши	<10	10...11	11...12	12...13	13...14	14...15	>15
Промышленные	3,0	5,3	10,2	15,8	18,9	18,3	28,5
Лабораторные	0,3	3,4	18,9	38,7	29,4	8,3	1,0

Видно, что среди окатышей промышленного получения преобладают окатыши крупной фракции 12...16 мм и более чем среди окатышей лабораторного изготовления, где основной является фракция 11...14 мм. Поскольку приведенные в примерах окатыши резко различаются по долевному вкладу различных фракций, то сравнение физико-

химических характеристик их по данным об отдельной узкой фракции необъективно. Необходимо определение средневзвешенного показателя для широкой фракции материала, охватывающей хотя бы 70...80 % всей массы. Так, например, результаты расчета фракционного состава промышленных окатышей после подстановки их в формулу (1.173) позволяют найти уравнение

$$P = 0,076P_{10-11} + 0,146P_{11-12} + 0,227P_{12-13} + 0,271P_{13-14} + 0,262P_{14-15}, \quad (1.179)$$

которое определяет средневзвешенный показатель прочности основной массы окатышей фракций 10...15 мм, составляющих 70 % их общей массы, исключая более мелкие и крупные окатыши (а также осколки окатышей).

В работе [152] экспериментально определяли показатель прочности окатышей, обожженных при температуре 1250 °С. Для окатышей различных фракций показатели прочности составляют, Н/окатыш: $P_{10-11} = 1620$, $P_{11-12} = 1660$, $P_{12-13} = 1720$, $P_{13-14} = 1770$, $P_{14-15} = 1770$, где подстрочные индексы у величины P характеризуют диапазон размеров, мм, окатышей данной узкой фракции. После подстановки этих данных в формулу (1.179) имеем

$$P = 0,076 \cdot 1620 + 0,146 \cdot 1660 + 0,227 \cdot 1720 + 0,271 \cdot 1770 + 0,262 \cdot 1770 = 1699 \text{ Н/окатыш.}$$

Описанная методика может применяться для оценки других средневзвешенных характеристик зернистых материалов [153]. Выше уже отмечалось, что эффективное среднее значение константы скорости $k_{\text{ср}}$ гетерогенной реакции следует определять по долевному вкладу β_i каждой узкой фракции в общую поверхность зернистого материала, т. е.

$$k_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^n k_i \beta_i = \sum_{i=1}^n k_i \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}, \quad (1.180)$$

здесь S_i – поверхность зерен i -й фракции;

k_i – константа скорости для зерен данной фракции.

Величины S_i и β_i определим, исходя из закона (1.174). При этом получаем

$$S_i = 4\pi N \int_{d_i}^{d_{i+1}} x^2 f(x) dx. \quad (1.181)$$

После интегрирования выражение (1.181) примет вид

$$S_i = 4\pi N \sum_{v=0}^2 c_v \sigma^v d_{\text{ср}}^{2-v} \Delta\Phi_{v,i} \quad (1.182)$$

где $c_{v=0} = c_{v=2} = 1$; $c_{v=1} = 2$, а величина $\Delta\Phi_{v,i}$ определяется уравнениями (1.177), (1.178) и графиками (см. рис. 1.66).

Таким образом, предлагаемая методика позволяет более объективно оценивать физико-химические характеристики зернистых материалов, т. к. определяемые в соответствии с ней показатели характеризуют не какую-то отдельную фракцию, а основную массу зернистого материала. Использование методики особенно ценно при изучении таких показателей зернистого материала, которые зависят от размеров зерен.

1.18. Расчет газодинамического сопротивления слоя окатышей

1.18.1. Обзор проведенных расчетов

Имеющиеся в литературе [154–159] результаты лабораторных исследований газодинамического сопротивления плотного слоя окатышей довольно многочисленны, но не дают исчерпывающей информации по этому вопросу. Отсутствие достаточно полных сведений об условиях проведения опытов, методах обработки экспериментальных данных и т. д. приводит к тому, что результаты отдельных авторов трудно сопоставить между собой. Практически неизученным остается вопрос о величине газодинамического сопротивления полидисперсного слоя при наличии в нем значительного количества мелких фракций, наличия сегрегации по высоте слоя. Используется большое количество различных расчетных выражений при определении представительного размера частиц полидисперсного слоя. Значительное разнообразие имеется в записи выражений, предлагаемых для расчета падения давления фильтрующей среды через слой. Все это затрудняет анализ имеющихся результатов и выбор достаточно надежного расчетного выражения.

Обычно выражения, предлагаемые разными авторами для расчета газодинамического сопротивления ΔP , Па, могут быть записаны либо в виде известной формулы Дарси – Вейсбаха

$$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2}{2} \frac{H}{d}, \quad (1.183)$$

либо в виде [155], [158]

$$\Delta P = C_{\text{сл}} w_{\text{г}}^2 \rho_{\text{г}} H, \quad (1.184)$$

где $\zeta_{\text{сл}}$ – коэффициент газодинамического сопротивления;

$\rho_{\text{г}}$ – плотность фильтрующей среды, кг/м³;

$w_{\text{г}}$ – скорость фильтрации, м/с;

H – высота слоя, м;

d – размер частиц слоя, м;

$C_{\text{сл}}$ – приведенный коэффициент газодинамического сопротивления, м^{-1} .

Введение приведенного коэффициента сопротивления слоя $C_{\text{сл}}$ можно оправдать тем, что коэффициент газодинамического сопротивления $\zeta_{\text{сл}}$ сам зависит от размера d , хотя из формулы (1.183) этого не видно. В остальном введение приведенного коэффициента $C_{\text{сл}}$ ничего нового не вносит, т. к. имеется простая зависимость:

$$C_{\text{сл}} = \frac{\zeta_{\text{сл}}}{2d}. \quad (1.185)$$

Обрабатывая данные лабораторных исследований, одни авторы [154] считают коэффициент $\zeta_{\text{сл}}$ функцией только числа Рейнольдса, не усматривая зависимости $\zeta_{\text{сл}}$ от порозности (или не усматривая зависимости последней от размера частиц d). Другие авторы [155] находят, что порозность m значительно зависит от d и поэтому $\zeta_{\text{сл}}$ является функцией $Re_{\text{сл}}$ и m . Третьи авторы [157] отмечают зависимость m от d , однако более слабую, чем авторы [155]. Авторы работ [155], [158] считают, что при расчете газодинамического сопротивления слоя из любых частиц, достаточно учитывать зависимость $C_{\text{сл}}$ (и, следовательно, $\zeta_{\text{сл}}$) только от размера частиц d , а зависимость $C_{\text{сл}}$ от скорости фильтрации, температуры, формы частиц, порозности (при естественной засыпке) можно пренебречь.

Поскольку окатыши имеют шаровидную форму, то представляется очевидным, что газодинамическое сопротивление слоя окатышей должно быть несколько выше, чем слоя шаров и значительно ниже, чем слоя частиц неправильной формы. Более неопределенным является вопрос о том, как зависит газодинамическое сопротивление слоя окатышей (при естественной засыпке) от порозности и как зависит порозность от размера окатышей. В целях получения сравнимых данных были проведены расчеты приведенного коэффициента $C_{\text{сл}}$ по данным ряда работ для различных видов частиц (шаровидные частицы, окатыши, частицы произвольной формы). Порозность для всех расчетных выражений (табл. 1.43) принята в соответствии с выражением [160]

$$m = 0,222 d^{0,252}. \quad (1.186)$$

Таблица 1.43

**Расчетные выражения для определения величины газодинамического
сопротивления слоя по данным ряда авторов**

№ фор- мулы	Вид частиц	ΔP , Па	$\zeta_{\text{сл}}$	$C_{\text{сл}}$, м^{-1}	Источник
1	Шаровидные	$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H}{2 d}$	$\zeta_{\text{сл}} = \frac{1,53}{m^{4,2}} \left(0,3 + \frac{3}{\text{Re}_{\text{стр}}^{0,7}} + \frac{30}{\text{Re}_{\text{стр}}} \right)$ $\text{Re}_{\text{стр}} = \frac{0,45}{(1-m)\sqrt{m}} \text{Re}_{\text{сл}}$	$C_{\text{сл}} = \frac{\zeta_{\text{сл}}}{2d}$	[160]
2	Куски произ- вольной формы	$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H}{2 d}$	$\zeta_{\text{сл}} = \frac{1,53}{m^{4,2}} \left(1 + \frac{15}{\text{Re}_{\text{стр}}^{0,5}} + \frac{75}{\text{Re}_{\text{стр}}} \right)$ $\text{Re}_{\text{стр}} = \frac{0,45}{(1-m)\sqrt{m}} \text{Re}_{\text{сл}}$	$C_{\text{сл}} = \frac{\zeta_{\text{сл}}}{2d}$	[160]
3	Окатыши (вос- становленные)	$\Delta P = \lambda \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2}{2} \frac{6(1-m) H}{m^3 d}$	$\lambda = \frac{3,9 m^3}{1-m}, \text{Re}_{\text{к}} > \text{Re}_{\text{кр}}, \lambda = \frac{17,35 m^{2,5}}{(1-m)^5 \text{Re}_{\text{к}}}, \text{Re}_{\text{к}} \leq \text{Re}_{\text{кр}}$ $\text{Re}_{\text{к}} = \frac{0,667}{1-m} \text{Re}_{\text{сл}}, \text{Re}_{\text{кр}} = 294000d$	$C_{\text{сл}} = \frac{3\lambda}{d} \frac{1-m}{m^3}$ $m = 0,222d^{0,252}$	–
4	Шаровидные	$\Delta P = \zeta \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2}{2} \frac{6(1-m) H}{m^3 d}$	$\zeta = \frac{2,22}{\text{Re}_{\text{к}}^{0,2}}, \text{Re}_{\text{к}} = 45 - 4000$ $\text{Re}_{\text{к}} = \frac{0,667}{1-m} \text{Re}_{\text{сл}}$	$C_{\text{сл}} = \frac{3\zeta}{d} \frac{1-m}{m^3}$	[161]
5	Куски произ- вольной формы	$\Delta P = \xi \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2}{2} \frac{77(1-m) H}{m^3 d}$	$\zeta = \frac{211}{\text{Re}_{\text{к}}} + 0,85, \text{Re}_{\text{к}} = \frac{0,519}{1-m} \text{Re}_{\text{сл}}$ $\text{Re}_{\text{к}} = 50 - 800$	$C_{\text{сл}} = \frac{3,85\xi}{d} \frac{1-m}{m^3}$	[162]
6	Куски произ- вольной формы	$\Delta P = C_{\text{сл}} \rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H$	–	$C_{\text{сл}} = \frac{0,15}{d^2} + 200$	[163]
7	Окатыши	$\Delta P = C_{\text{сл}} \rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H$	–	$C_{\text{сл}} = 141 \exp\left(\frac{0,021}{d}\right)$	[159]
8	Окатыши	$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H}{2 d}$	$\zeta_{\text{сл}} = \frac{100}{\text{Re}_{\text{сл}}^{0,214}}, \text{Re}_{\text{сл}} = \frac{w_{\text{г}} d}{\nu}$	$C_{\text{сл}} = \frac{\zeta_{\text{сл}}}{2d}$	[158]
9	Окатыши	$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H}{2 d}$	$\zeta_{\text{сл}} = \frac{3300}{\text{Re}_{\text{сл}}} + 16$ $200 \leq \text{Re}_{\text{сл}} \leq 2000$	$C_{\text{сл}} = \frac{\zeta_{\text{сл}}}{2d}$	[44]

Результаты расчетов зависимости приведенного коэффициента $C_{сл}$ от размера частиц показана рис. 1.67 (скорость фильтрации – $w_f = 0,6$ м/с, температура воздуха $t_f = 0^\circ\text{C}$). Номера кривых на рис. 1.67 (а также на рис. 1.69, 1.70) соответствуют номеру расчетного выражения по табл. 1.43. Обращает на себя внимание параллельность или даже совпадение некоторых кривых (1, 2, 4, 5) на рис. 1.67, несмотря на то, что соответствующие расчетные выражения получены авторами независимо друг от друга и для частиц разной формы (1, 4 – для частиц шаровой формы, 2, 5 – для частиц типа неправильных кусков). Кривые в полулогарифмических координатах практически совпадают с соответствующими значениями $C_{сл}$ в обычных координатах. Это хорошо видно из табл. 1.44, где вычислены отношения $C_{сл i}/C_{сл 1}$ при различных размерах частиц слоя d . Приведенные коэффициенты $C_{сл}$, вычисленные по формулам (1), (2), (4), (5) в табл. 1.43, совпадают в диапазоне $d = 8\text{--}20$ мм с точностью до $\pm 3\%$. Это указывает на то, что характер зависимости коэффициента $C_{сл}$ слабо зависит от размера и рода частиц. Кроме того, эти кривые получены при условии, что порозность существенно меняется с изменением диаметра. Отсюда можно заключить, что зависимость коэффициента $C_{сл}$ от порозности примерно одинакова для частиц различной формы.

Кроме указанной группы кривых на рис. 1.67 есть еще одна группа примерно параллельных кривых (в диапазоне $d = 12\text{--}24$ мм). Это кривые 3, 7, 8, 9, которые описывают зависимость $C_{сл} = f(d)$ для окатышей. Кривая 6 также может быть отнесена к этой группе, хотя авторы [155] отводят ей роль универсальной кривой, пригодной для расчета $C_{сл}$ во всех случаях (из рис. 1.67 видно, что кривые 2, 3, 5 отклоняются от кривой 6 на 200–300 %). Из этой группы относительно близких друг к другу ($d = 8\text{--}20$ мм) кривых резко выделяется кривая 3, полученная для слоя из восстановленных окатышей.

Результаты расчета коэффициента $C_{сл}$ по формуле (3) (табл. 1.43) выше, чем по формулам (7)–(9) в 1,5–2,0 раза. Характер зависимости $C_{сл}$ от порозности по формуле (3) резко отличается от той, которая определяется всеми другими формулами. Это можно объяснить только спецификой газодинамических свойств слоя из восстановленных окатышей.

Таблица 1.44

Значения приведенных коэффициентов $C_{сл}$ для частиц разной формы

Отношение	Средний диаметр $d_{ср}$, мм							Среднее значение
	8	10	12	14	16	18	20	
$C_{сл.4}/C_{сл.1}$	1,24	1,27	1,29	1,30	1,30	1,30	1,30	1,27
$C_{сл.5}/C_{сл.1}$	3,55	3,46	3,43	3,39	3,37	3,35	3,33	3,44
$C_{сл.2}/C_{сл.1}$	4,57	4,52	4,47	4,42	4,39	4,35	4,31	4,44

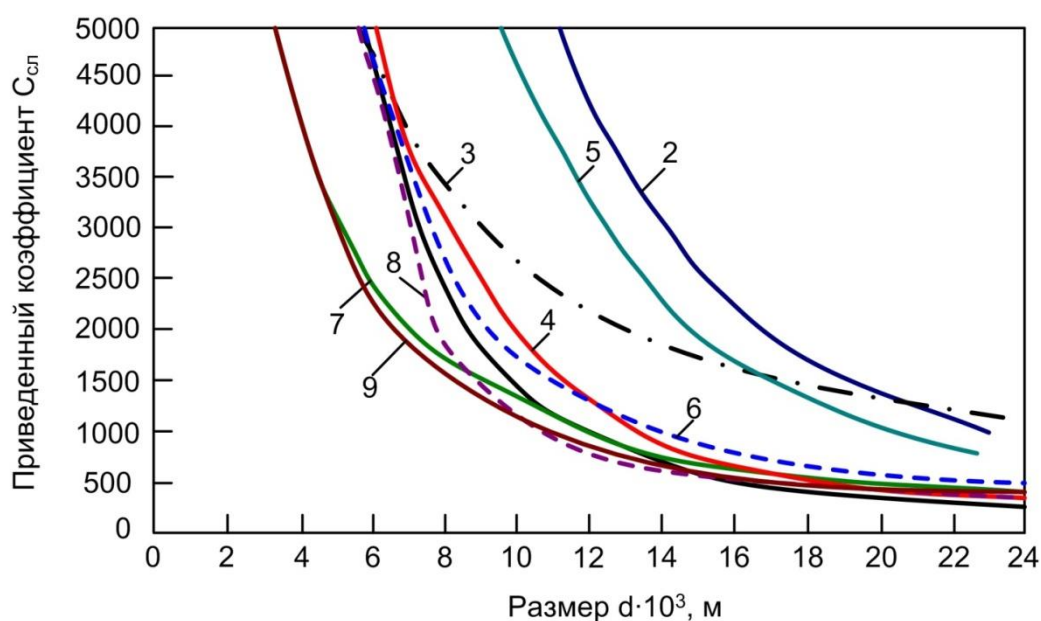


Рис. 1.67. Зависимость приведенного коэффициента $C_{сл}$ от размера частиц (цифры у кривых соответствуют номерам формул в табл. 1.44)

К такому же выводу можно прийти, рассматривая на рис. 1.68 зависимости газодинамического сопротивления слоя окатышей высотой 1 м от скорости фильтрации. Видно, что при диаметре окатышей 11,0–11,5 мм кривая 1 (восстановленные окатыши) проходит выше на 50–100 % (при $w_r = 0,5–1,0$ м/с), чем кривые по данным других авторов. Из рис. 1.68 и табл. 1.45, в которой содержатся пояснения к рис. 1.68, видно, что данные авторов [154]–[156], полученные на сухих и обожженных окатышах из отечественных [154, 155] и зарубежных [156] концентратов, весьма близки между собой. Резкое расхождение кривой 1 с кривыми 2–4 на рис. 1.68 и еще более резкое расхождение кривой 3 с кривыми 7–9 (рис. 1.67) приводит к необходимости исключения результатов, полученных для восстановленных окатышей, из дальнейшего рассмотрения.

Таблица 1.45

Сравнение величины гидравлического сопротивления слоя при расчете [154, 155] ($H=1$ м, $d=11,3$ мм)

№ п/п	Расчетные выражения	Значения ΔP при скорости фильтрации газа, м/с							Источник
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	2,0	
1	$\Delta P_1 = \frac{100}{Re_{сл}^{0,214}} \frac{\rho_r w_r^2}{2d_{ср}}$	77	261	540	904	1345	1860	4640	[154]
2	$\Delta P_2 = 840 \rho_r w_r^2$	44	173	390	693	1083	1560	4330	[159]
3	$\frac{100(\Delta P_1 - \Delta P_2)}{\Delta P_1}, \%$	43	34	28	23	19	16	7	—

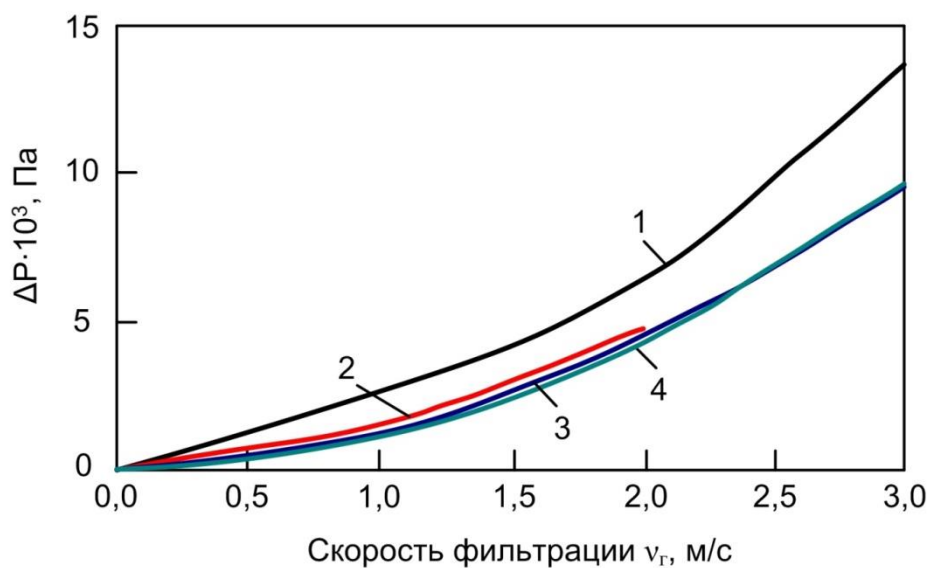


Рис. 1.68. Зависимость газодинамического сопротивления слоя окатышей высотой 1 м от скорости фильтрации (пояснения в табл. 1.44)
 1 – для восстановленных окатышей;
 2 – по данным работ [156]; 3 – [154]; 4 – [155]

Для выявления общих закономерностей зависимости газодинамического сопротивления слоя от температуры t_f , скорости фильтрации w_f , были проведены расчеты приведенного коэффициента сопротивления $C_{сл}$ по формулам тех же авторов при $d = 14$ мм, $w_f = 0,6$ м/с, $t_f = \text{var}$ (результаты приведены на рис. 1.69) и при $d = 14$ мм, $t_f = 0^\circ\text{C}$, $w_f = \text{var}$ (результаты приведены на рис. 1.70).

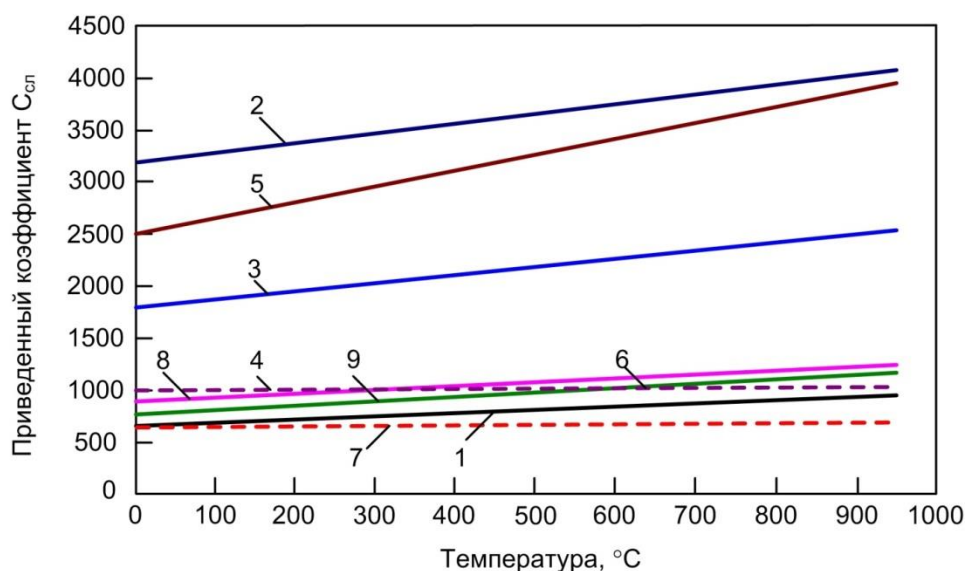


Рис. 1.69. Зависимость приведенного коэффициента $C_{сл}$ от температуры воздуха (цифры у кривых соответствуют номерам формул в табл. 1.43)

Из рис. 1.69 видно, что величина $C_{\text{сл}}$ зависит от $t_{\text{Г}}$ довольно слабо и при изменении $t_{\text{Г}}$ от 0 до 1000 °С возрастает не более, чем на 40–60 % (в среднем ~ 50 %). Авторы работы [155] считают, что при расчете газодинамических сопротивлений слоя зависимость $C_{\text{сл}}$ от $t_{\text{Г}}$ можно не учитывать (штриховые линии 6, 7 на рис. 1.69).

В среднем можно рекомендовать зависимость

$$C_{\text{сл}(t)} = C_{\text{сл}(0)} (1 + 0,5 t_{\text{Г}} \cdot 10^{-3}), \quad (1.187)$$

где $C_{\text{сл}(0)}$ – приведенный коэффициент сопротивления при $t_{\text{Г}} = 0$ °С.

При температурах $t_{\text{Г}} < 500$ °С величина $C_{\text{сл}}$ растет с повышением температуры относительно быстрее, чем при $t_{\text{Г}} > 500$ °С.

Из рис. 1.70 видно, что величина $C_{\text{сл}}$ наиболее сильно зависит от скорости фильтрации при $w_{\text{Г}} < 1,0$ м/с, причем с уменьшением $w_{\text{Г}}$ происходит все более быстрое возрастание коэффициента $C_{\text{сл}}$. При изменении $w_{\text{Г}}$ от 0,3 до 1,5 м/с различие в величине $C_{\text{сл}}$ может быть в 30–40 % (авторы работ [155, 158] пренебрегают этими различиями – см. штриховые линии 6, 7 на рис. 1.70). Следует отметить тот факт, что кривые 8, 9 при увеличении $w_{\text{Г}}$ приближаются к линии 7 ($C_{\text{сл.7}} = \text{const}$). При скорости $w_{\text{Г}} = 3$ м/с величины коэффициентов $C_{\text{сл}}$, рассчитанные по формулам (7)–(9) (табл. 1.43), будут соответственно равны $C_{\text{сл.7}} = 632$, $C_{\text{сл.8}} = 636$, $C_{\text{сл.9}} = 608 \text{ м}^{-1}$, т. е. различие не превышает 4 %. Сравнение не совсем законно, потому что авторы работы [154] ограничивают область применения своей формулы $w_{\text{Г}} < 1,65$ м/с. Но с учетом рис. 1.70 можно заключить, что с возрастанием скорости фильтрации формулы (7)–(9) согласуются значительно лучше. Особенно хорошо при $w_{\text{Г}} = 3$ м/с совпадают величины $C_{\text{сл.7}}$ и $C_{\text{сл.8}}$, хотя при $w_{\text{Г}} = 0,3$ м/с они различаются на 60 %. Причина этого кроется в том, что по формуле (7) (соответствует с точностью ± 5 % графику на рис. 1.68 [155]) коэффициенты $C_{\text{сл.7}}$ получаются заниженными, т. к. соответствуют скоростям фильтрации 2–3 м/с, а в действительности коэффициенты $C_{\text{сл}}$ с уменьшением скорости фильтрации растут и довольно существенно. Это подтверждают исследования многих авторов, в том числе авторов зависимости (7) [155].

На рис. 1.71 показаны результаты расчета приведенного коэффициента газодинамического сопротивления по данным работы [157] при скорости фильтрации 2, 3 и 4 м/с в зависимости от размера окатышей. Из этого рисунка видно, что величина $C_{\text{сл}}$ слабо зависит от скорости фильтрации лишь при $w_{\text{Г}} > 3$ м/с (относительная разность $C_{\text{сл}}$ при $w_{\text{Г}} = 3$ и 4 м/с уже сравнительно невелика). При этом с увеличением скорости фильтрации величина приведенного коэффициента $C_{\text{сл}}$ становится ниже. Поэтому зависимостью коэффициента $C_{\text{сл}}$ от

размера d по данным авторов работы [155], при скоростях $w_r < 2$ м/с пользоваться нельзя, т. к. при этом получаются заниженные значения $C_{сл}$. Это было видно уже на рис. 1.68, где кривая 4 при скоростях $w_r < 1$ м/с проходит существенно ниже, чем, например, кривая 3. Более отчетливо, чем на рис. 1.68, расхождение результатов по данным авторов исследований [154, 155], видно из табл. 1.45, где приведены расчеты величины газодинамического сопротивления в соответствии с расчетными выражениями этих авторов для слоя с параметрами $d = 11,3$ мм, $H = 1$ м, $t_r = 0^\circ\text{C}$, $w_r = \text{var}$ (позициям 1, 2 табл. 1.45 соответствуют кривые 3, 4 рис. 1.68).

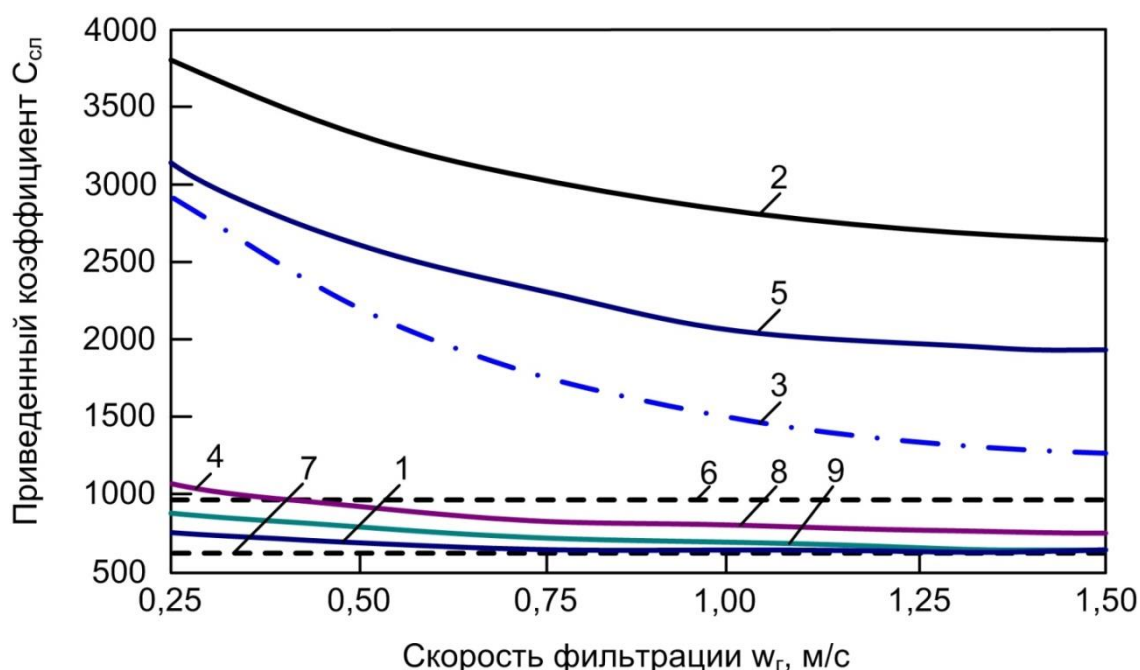


Рис. 1.70. Зависимость приведенного коэффициента $C_{сл}$ от скорости фильтрации (цифры у кривых соответствуют номерам формул в табл. 1.43)

Как видно из табл. 1.45, занижение величины ΔP по [155] при $w_r = 0,4\text{--}0,8$ м/с достигает 25–35 %. При этом причина этих расхождений не в том, что опытные данные авторов [155, 158] не подтверждают увеличения $C_{сл}$ при уменьшении w_r . В табл. 1.46 приведены результаты расчета $C_{сл}$ по опытным данным (рис. 1.69 [159]), которые используются в работах [155, 158], и по формуле (8) табл. 1.43. Совпадение результатов очень хорошее, хотя авторы этих работ получили по этим данным значение $C_{сл} = 981 \text{ м}^{-1}$, соответствующее $w_r \approx 2$ м/с, т. е. заниженное для малых значений w_r .

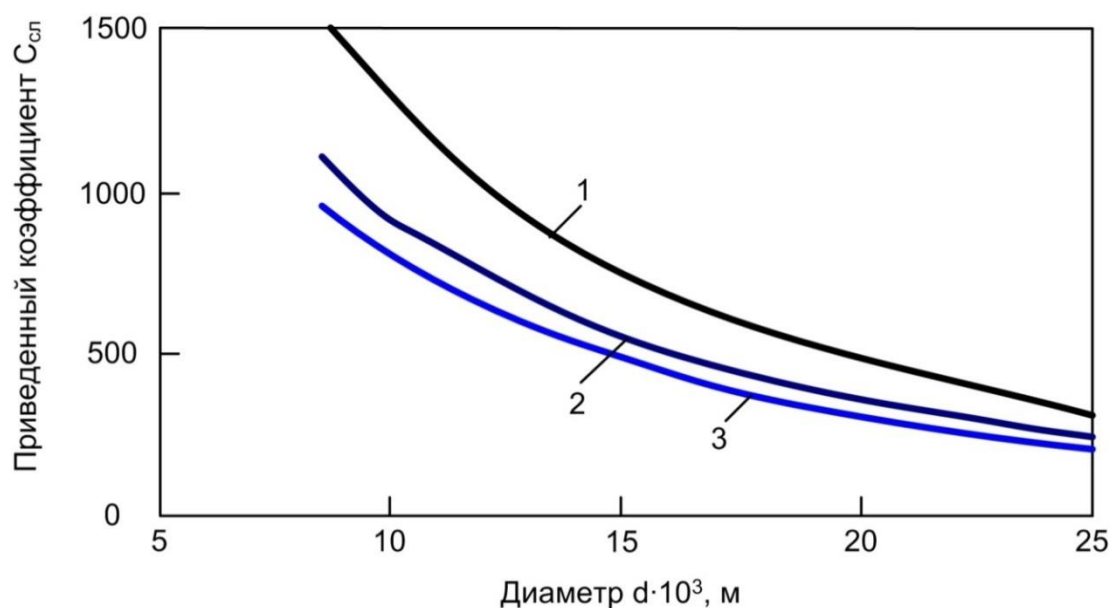


Рис. 1. 71. Зависимость приведенного коэффициента $C_{сл}$ от размера окатышей:
1 – при $w_T = 2$ м/с; 2 – 3 м/с; 3 – 4 м/с; данные работы [157]

Таблица 1.46

Сравнение приведенных коэффициентов $C_{сл}$ при расчете по опытным данным [162] и по формуле (8) [158]

№ п/п	Расчетные выражения	Приведенные коэффициенты $C_{сл}$ при скорости фильтрации газа					Источник
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	
1	$C_{сл} = \Delta P / \rho_r w_T^2$	1300*	1160	1020	970	990	[162]
2	$C_{сл} = \frac{1}{2d_{ср}} \frac{100}{Re_{сл}^{0,214}}$	1315	1130	1040	980	895	[158]

На рис. 1.72 даны результаты приведенного коэффициента $C_{сл} = f(d)$ по формуле (8), табл. 1.43 [154] для скоростей фильтрации 0,25; 0,50; 1,0 и 2,0 м/с. Для сравнения на рисунке нанесен ряд значений величины $C_{сл}$ для окатышей по данным работы [155] и рассчитанных по экспериментальным данным исследований [156, 159]. Данные работы [155] хорошо совпадают (несколько ниже) в диапазоне $d = 10–20$ мм с данными исследования [154] при скорости фильтрации $w_T = 2$ м/с. При $d = 10,56$ мм расчеты по данным опытной зависимости $\Delta P = f(w_T)$ [159], хорошо совпадают с расчетом по [154]. Данные работы зарубежного автора [156] при $d = 11$ мм хорошо совпадают с результатами расчета по [154] при $w_T = 2$ м/с и несколько хуже при $w_T = 0,5$ м/с. Все это указывает на отсутствие противоречий данных

работы [154] с результатами других исследований. Данные авторов [155] при $w_f \geq 2$ м/с, $d = 10\text{--}20$ мм хорошо совпадают с результатами других исследователей, однако при низких значениях скорости фильтрации (особенно при $w_f < 1,0$ м/с) дают заниженные значения газодинамического сопротивления слоя (на 25–40 %) и в дальнейшем здесь не используется.

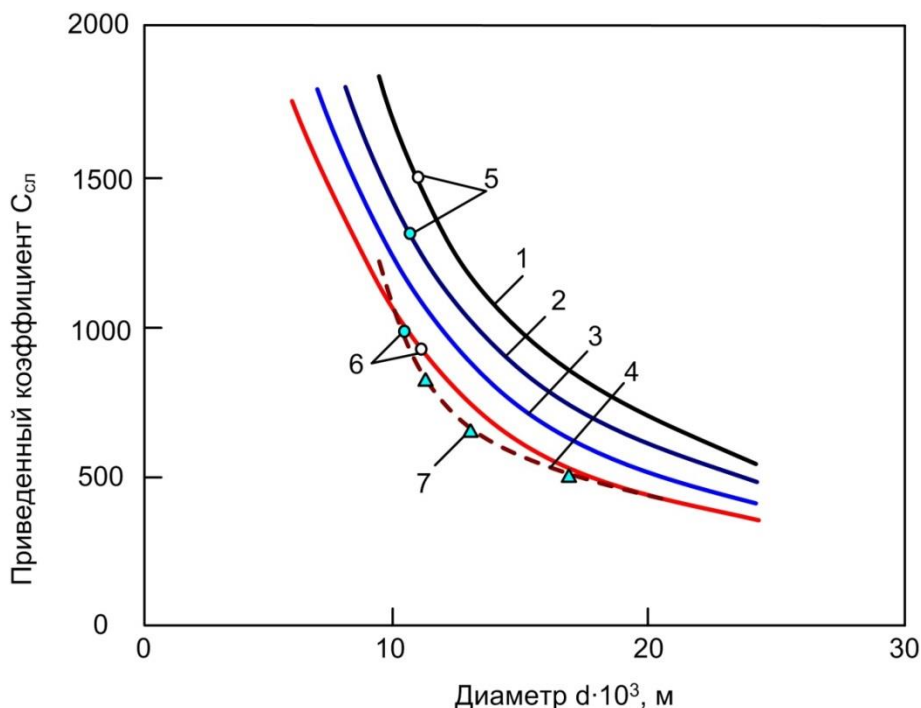


Рис. 1.72. Зависимость приведенного коэффициента $C_{сл}$ от размера окатышей:

1 – $w_f = 0,25$ м/с; 2, 5 – $0,50$ м/с; 3 – $1,00$ м/с; 4, 6 – $2,00$ м/с;
кр. 1–4 – расчет по данным [154]; 5 и 6 – расчет по данным [156] (светлые точки)
и [159] (темные точки); кр. 7 – данные работы [155]

Таким образом, для расчета газодинамического сопротивления слоя окатышей остаются формулы (8) [154] и (9) [44] табл. 1.43. Диапазоны применения формулы (9) [44] авторы ограничивают по скорости фильтрации диапазоном $w_f = 0,53\text{--}1,65$ м/с, по размеру окатышей – диапазоном $d = 10\text{--}20$ мм. Для достижения конечного результата данного исследования эти ограничения слишком узки. Авторы работы [154] указывают, что проводили свои опыты при изменении скорости фильтрации почти от 0 до 4–5 м/с с окатышами размером 8–30 мм и никаких дополнительных ограничений на применимость формулы (8) не ввели. Результаты расчетов величины $\zeta_{сл}$ или ($C_{сл}$) при $Re_{сл} = 200\text{--}2000$ (область применимости формулы (9) [44]) по форму-

лам (8) и (9) совпадают с точностью до 10–20 % (рис. 1.73), хотя результаты по формуле (9) систематически ниже, что можно объяснить более низкой порозностью окатышей.

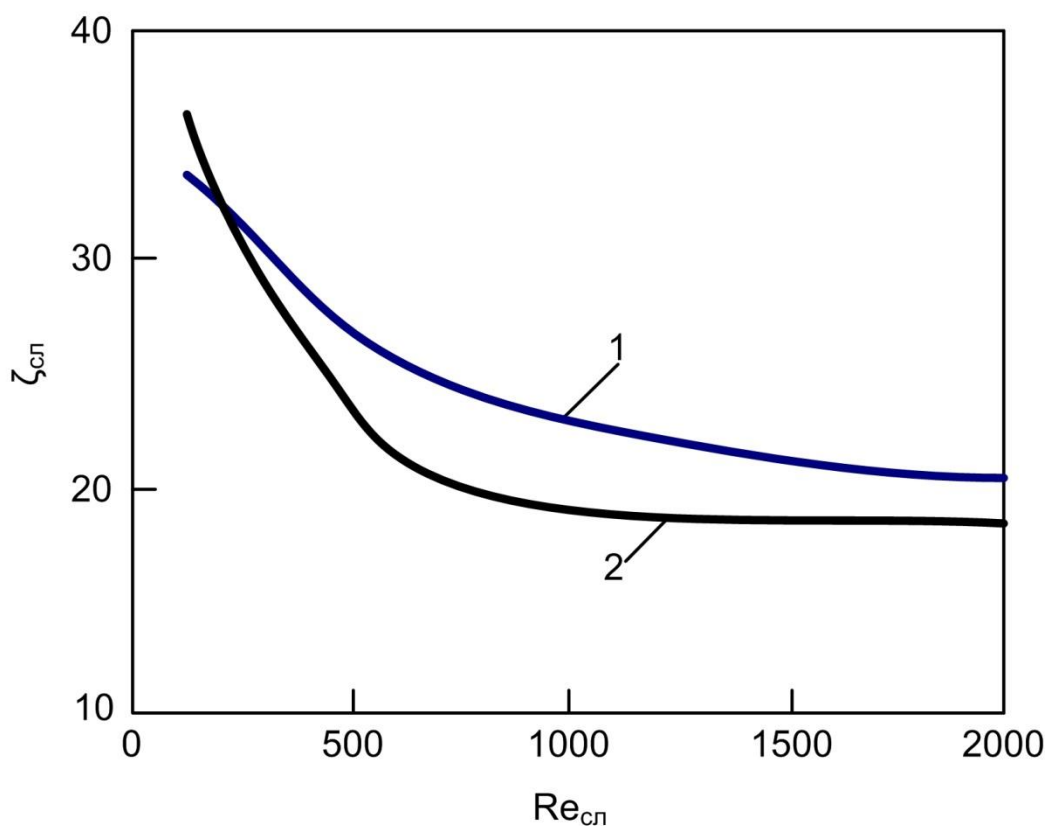


Рис. 1.73. Зависимость коэффициента сопротивления слоя $\zeta_{\text{сл}}$ от числа Рейнольдса:
1 – по [154]; 2 – по [44]

В дальнейшем предпочтение отдается формуле (8) [154] из-за отсутствия узких ограничений по ее применению. В результате проведенного анализа приходим к выводу о том, что коэффициент газодинамического сопротивления слоя окатышей $\zeta_{\text{сл}}$ при естественной засыпи в лабораторных условиях (при отсутствии значительного количества мелочи, т. е. критических по размеру фракций, отсутствии значительной сегрегации и пр.) достаточно надежно можно рассчитывать по формуле [154, 164]:

$$\zeta_{\text{сл}} = \frac{100}{Re_{\text{сл}}^{0,214}}. \quad (1.188)$$

1.18.2. Определение порозности слоя окатышей

Все лабораторные исследования газодинамического сопротивления слоя окатышей, если это специально не оговаривается авторами, производятся, надо полагать, при естественной засыпи окатышей в измерительный аппарат. Однако данные о величине порозности окатышей (т. е. при естественной засыпи) весьма противоречивы.

На рис. 1.74 приведены зависимости порозности окатышей от диаметра d по данным ряда авторов. При анализе этих данных нужно иметь в виду, что газодинамическое сопротивление слоя любых частиц очень сильно зависит от порозности слоя. Например, по данным [160], полученным на основе обобщения опытов большого числа исследователей, величина газодинамического сопротивления слоя обратно пропорциональна порозности примерно в степени 4, 2 (формулы (1), (2) в табл. 1.43). Изменение порозности на 0,01 приводит к изменению величины газодинамического сопротивления слоя на 10–20 %. При колебаниях порозности порядка 0,05 газодинамические сопротивления при одном и том же размере d должны различаться на 60–70 %. Тем не менее, авторы упомянутых выше работ [44, 158, 159] не вводят в предлагаемые ими расчетные выражения зависимость от порозности. Авторы работы [44] предлагают формулу (9) (табл. 1.43) для порозности в диапазоне $m = 0,45–0,50$, однако остается не ясным, колеблется ли порозность в таких пределах при любых размерах окатышей в диапазоне $d = 10–20$ мм, указанном авторами. Данные авторов работы [159] (см. рис. 1.74) как раз указывают на то, что порозность может колебаться от 0,45 до 0,50 при любых размерах окатышей в пределах 7–17 мм. Если это так, то точность формул, не учитывающих величину порозности (7, 8, 9 по табл. 1.43), только по этой причине не может быть выше ± 30 %.

Данные по порозности авторов работы [158] (см. рис. 1.74, точки и кривая 4) настолько ниже данных авторов работы [44] ($m = 0,45–0,50$), что совпадение их результатов с точностью до 10–20 % было бы невозможно, если принять, что данные по порозности, приведенные в [158], верны. Величина порозности слоя окатышей по работе [158] настолько низка, что находится ниже нижней границы порозности слоя окатышей, уплотненного с помощью вибрации [165] (нижняя штриховая линия на рис. 1.74). Зависимость $m = f(d)$ (кривая 3, рис. 1.74) для восстановленных окатышей (формула 3, табл. 1.43) представляется слишком сильной. Не учитывание столь сильной зависимости должно было бы привести к заметным погрешностям в опытах других авторов. Наиболее вероятной представляется зависимость $m = f(d)$ по данным работы [165] (кривая 2 на рис. 1.74), в которой ав-

торы указывают также верхнюю границу увеличения порозности для движущегося слоя и нижнюю границу уменьшения порозности при вибрационном уплотнении слоя (штриховые линии на рис. 1.74). Приближенно кривую 2 можно описать выражением

$$m(d) = 0,405 + 2,7d. \quad (1.189)$$

В случае относительно слабой зависимости (1.189) порозности m от d легко понять, почему авторы [44, 158, 159] не учитывали особо зависимость газодинамического сопротивления слоя окатышей (при естественной засыпи) от m , т. к. ошибка при этом будет сравнительно небольшой (в узком диапазоне $d = 10\text{--}20$ мм порозность изменяется на 0,010–0,015 от среднего значения и возможная погрешность составит $\sim 10\text{--}15\%$).

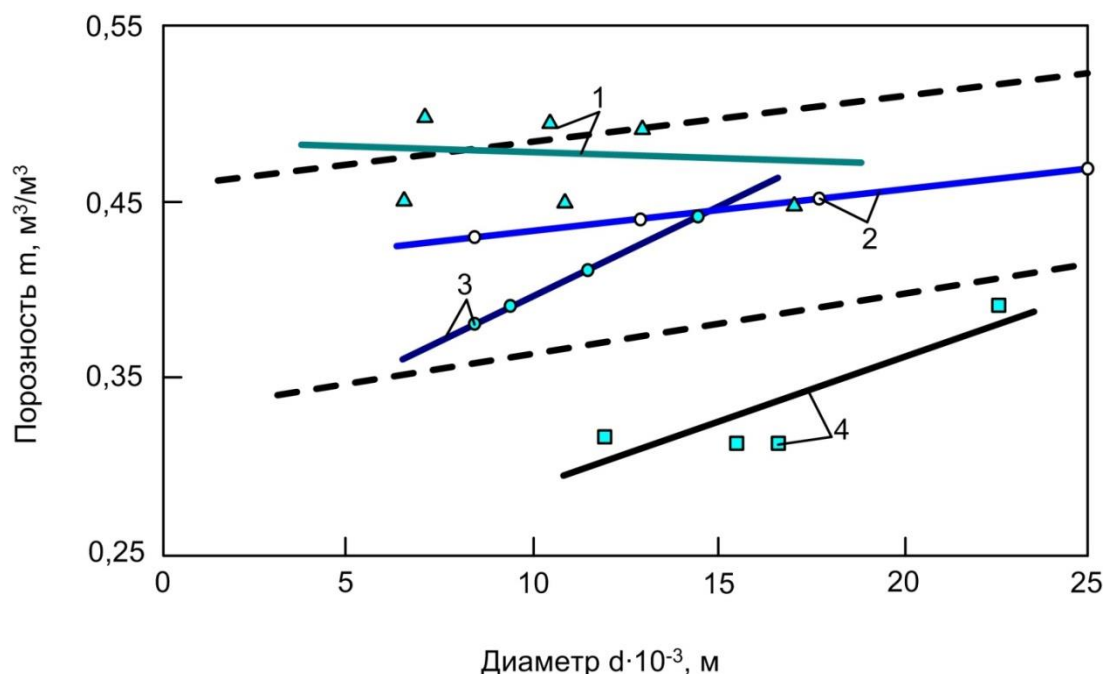


Рис. 1.74. Зависимость порозности слоя от размера окатышей:
1 – по [155]; 2 – по [157]; 3 – для восстановленных окатышей; 4 – по [154]

Из рис.1.67 видно, что кривые 1, 2, 4, 5, которые построены по выражениям, учитывающим изменение порозности в соответствии с (1.186), идут круче кривых 8, 9 (для окатышей), которые не учитывают изменение порозности с увеличением диаметра. Предположим, что формулы (8), (9) учитывают какое-то изменение порозности при увеличении диаметра, но закон этого изменения отличен от (1.186). Тогда можно, изменяя зависимость $m = f(d)$ подобрать такую, что кри-

вые 8, 9 (для окатышей) будут эквидистантны (эквипропорциональны), например, кривым 1 или 4 (для шаровидных частиц). Расчеты, проведенные для различных законов изменения $m = f(d)$ показали, что только при $m \approx \text{const}$ получается хорошая эквипропорциональность результатов по формулам (1), (4), (8) (см. табл.1.43).

Особенно хорошая эквипропорциональность имеется (при $m = \text{const} = 0,455$) между формулами (4) и (8), что видно из табл. 1.47. При изменении скорости фильтрации w_f в пределах $w_f = 0,25\text{--}2,0$ м/с и размера окатышей в пределах $d = 4\text{--}24$ мм отношение приведенных коэффициентов $C_{\text{сл.8}}/C_{\text{сл.4}}$ равно 1,13 с точностью до $\pm 3\%$ (в табл. 1.47: выше горизонтальной черты – отношение $C_{\text{сл.8}}/C_{\text{сл.4}}$; ниже горизонтальной черты – величина этого отношения). Для формул (1) и (8) отношение $C_{\text{сл.8}}/C_{\text{сл.1}}$ при $m = 0,445$ в том же диапазоне равно 1,35 с точностью $\pm 11\%$, т. е. эквипропорциональность формул (1) и (8) просматривается с меньшей точностью. Хорошая эквипропорциональность результатов расчета $C_{\text{сл}}$ по формулам (8) и (4) (табл. 1.43) вполне объяснима, если учесть, что при $Re_{\text{сл}} = 50\text{--}4000$ отношение $Re^{0,214}/Re^{0,2}$ равно 1,09 с точностью $\pm 3\%$ (табл. 1.48).

Таблица 1.47

Эквипропорциональность коэффициентов $C_{\text{сл}}$ при расчете по формулам (4), (8) табл. 1.44 ($m = 0,445$)

Скорость фильтрации w , м/с	Отношения коэффициентов $C_{\text{сл}}$ при среднем диаметре окатышей d , мм			
	4	12	16	24
0,25	$\frac{4951/4253}{1,16}$	$\frac{1304/1138}{1,15}$	$\frac{920/806}{1,14}$	$\frac{562/495}{1,14}$
1,00	$\frac{3680/3224}{1,14}$	$\frac{968/863}{1,12}$	$\frac{684/611}{1,12}$	$\frac{418/375}{1,11}$
2,00	$\frac{3172/2806}{1,13}$	$\frac{836/751}{1,11}$	$\frac{586/532}{1,10}$	$\frac{360/327}{1,10}$

Таблица 1.48

Величина отношения $Re_{\text{сл}}^{0,214}/Re_{\text{сл}}^{0,2}$ в зависимости от $Re_{\text{сл}}$

$Re_{\text{сл}}$	50	200	800	3200	4000
$Re_{\text{сл}}^{0,214}/Re_{\text{сл}}^{0,2}$	1,056	1,077	1,098	1,120	1,123

Все изложенное выше приводит к выводу о том, что порозность окатышей при лабораторных исследованиях сравнительно слабо зависит от диаметра окатышей, особенно в узком диапазоне изменения размеров окатышей ($d = 10\text{--}20$ мм), на которых обычно проводятся

исследования. Поэтому без большой погрешности (в пределах 10–15 %) можно считать порозность окатышей примерно постоянной. Ориентируясь на средний размер окатышей 14–15 мм, учитывая все данные по порозности, приведенные на рис. 1.74 и в работе [44] (при $d = 10–20$ мм и $m = 0,45–0,50$), можно заключить, что средняя величина порозности окатышей в лабораторных условиях равна $\sim 0,44–0,47$. Учитывая, что по данным [44] средняя порозность $m_{\text{ср}} \approx 0,475$, а результаты расчета коэффициента газодинамического сопротивления $\zeta_{\text{сл}}$ по формуле (9) [44] на 10–15 % ниже, чем по формуле (8) [158], можно сделать вывод, что средняя порозность окатышей в опытах авторов работы [158] была равна $m_{\text{ср}} = 0,46$.

1.18.3. Определение среднего размера окатышей

В процессе обработки экспериментальных данных при изучении газодинамического сопротивления слоя окатышей и при расчете величины газодинамического сопротивления по формулам вида (1.183) или (1.184) возникает необходимость определения среднего (усредненного, представительного, эквивалентного и т. п.) диаметра окатышей. Хотя термин «средний диаметр» может быть недостаточно точен, он отражает сущность расчета этой величины как некоторого среднего. Разные авторы в своих исследованиях используют многочисленные способы вычисления среднего диаметра $d_{\text{ср}}$. Так для вычисления среднего диаметра $d_{\text{ср}}$ (табл. 1.49), причем понятию «средний» в буквальном смысле соответствует только среднестатистический диаметр $d_{\text{ср}} = \sum di/n$. Остальные варианты $d_{\text{ср}}$ являются средними в некотором определенном смысле. Формула (1) (табл. 1.49) требует наибольшей трудоемкости при вычислении – необходимо измерять средний диаметр каждого окатыша.

Формулы (2), (3) (табл. 1.49) требуют только знания предельных размеров (нижнего и верхнего) фракции. В формулах (4), (5) нужно знать число частиц данного объема или массы. Какая из этих формул лучше – зависит от требований, которые предъявляются к величине $d_{\text{ср}}$. Для достаточно узких фракций различия между результатами расчета по формулам (1)–(5) в значительной мере устраняются.

Таблица 1.49

Методы расчета среднего диаметра узкой фракции*

Методы расчета				
1	2	3	4	5
Среднестатистический	Среднегеометрический	Среднеарифметический	Среднеобъемный	Средневзвешенный
$d_{cp} = \frac{\sum d_i}{n}$	$d_{cp} = \sqrt{d_1 d_2}$	$d_{cp} = \frac{d_1 + d_2}{2}$	$d_{cp} = 1,24 \sqrt[3]{\frac{\sum v_i}{n}}$	$d_{cp} = 1,24 \sqrt{\frac{\sum g_i}{n \rho_m}}$

* d_{cp} – средний диаметр окатыша; d_1, d_2 – наименьший и наибольший диаметры окатышей фракции; d_i, v_i, g_i – диаметр, объем, масса i -го окатыша фракций; ρ_m – кажущаяся плотность окатышей; n – число окатышей во фракции.

Таблица 1.50

Расчетные формулы для определения среднего диаметра окатышей полидисперсного слоя*

№ п/п	Наименование d_{cp} по смыслу усреднения	Формула по смыслу усреднения	Формула по фракционному составу	Обычно используемые формулы расчета d_i	Формулы, полученные из предположения равномерного распределения диаметров в пределах фракции
	1	2	3	4	5
1	Среднестатистический (среднеарифметический)	$d_{cp} = \frac{\sum d_j}{N}$	$d_{cc} = \frac{\sum (\Psi_i / d_i^2)}{\sum (\Psi_i / d_i^3)}$	$d_i = \sqrt{d_1 d_2}$	$d_i^3 = \frac{d_2^4 - d_1^4}{4(d_2 - d_1)}$
2	Среднемассовый	$d_{cp} = \frac{\sum g_j d_j}{\sum g_j}$	$d_{cm} = \frac{\sum (\Psi_i / d_i)}{\sum \Psi_i}$		$d_i = \frac{d_1 + d_2}{2}$
3	Эквивалентный по отношению общих поверхностей и объемов	$\frac{f_{cp}}{v_{cp}} = \frac{\sum f_j}{\sum v_j}$	$d_3 = \frac{\sum \Psi_i}{\sum (\Psi_i / d_i)}$	$d_i = \frac{d_1 + d_2}{2}$	$d_i = \frac{d_2 - d_1}{\ln d_2 - \ln d_1}$
4	Среднелогарифмический	$\lg d_{cp} = \frac{\sum g_j \lg d_j}{\sum g_j}$	$d_{cl} = \frac{\sum (\Psi_i \lg d_i)}{\sum \Psi_i}$		$\ln d_i = \frac{d_2 \ln d_2 - d_1 \ln d_1}{d_2 - d_1} - 1$

* $j = 1, 2, \dots, N$; N – общее число окатышей; $i = 1, 2, \dots, k$; k – число фракций; d_j, g_j, f_j, v_j – диаметр, масса, поверхность, объем одного окатыша; d_i, Ψ_i – средний диаметр, массовая доля фракции; d_1 и d_2 – нижний и верхний пределы фракции.

Еще большее разнообразие имеется среди расчетных выражений для определения величины $d_{\text{ср}}$ полидисперсного слоя по заданному массовому фракционному составу (табл. 1.50). В ней приведены четыре такие формулы (более полный перечень имеется в [44]). При значительной доле мелких и крупных фракций в составе слоя формулы (1) и (3) дают наиболее низкие значения $d_{\text{ср}}$, формула (2) – наиболее высокие значения $d_{\text{ср}}$. Формула (4) обычно дает некоторое промежуточное значение $d_{\text{ср}}$, поэтому ее предпочитают остальным. При этом средний диаметр фракции обычно вычисляют по формулам колонки 4 (табл. 1.50), хотя формулы колонки 5 несколько точнее отражают идею усреднения, если предположить, что диаметры внутри фракций распределены равномерно. Для узких фракций различие результатов расчета по формулам колонок 4 и 5 (табл. 1.50) незначительно, но при грубом задании фракционного состава формулы колонки 5 значительно точнее. В табл. 1.51 даны результаты расчета $d_{\text{ср}}$ по фракционному составу слоя окатышей (3 варианта) по различным формулам (в табл. 1.51 цифрой в скобках указан номер строки из табл. 1.50). Средний диаметр фракций принят всюду $d_i = (d_1 + d_2)/2$. Наиболее низкие значения (особенно для состава № 3 с большой долей мелких фракций) дает формула (1) (табл. 1.50). Но если рассчитать средний диаметр фракций по более точной формуле колонки 5 (табл. 1.50, строка 1), то результат расчета по формуле (1) (табл. 1.50) значительно меньше отличается от результатов расчета по другим формулам (см. последнюю колонку табл. 1.51).

Таблица 1.51

Расчет величины $d_{\text{ср}}$ полифракционного слоя различными способами

№ п/п	Массовый состав фракций, %						$d_{\text{ср.ст}}$	$d_{\text{ср.м}}$	$d_{\text{экв}}$	$d_{\text{ср.лог}}$	$d_{\text{ср.ст}}$
	+20	+15	+12	+10	+8	–8	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)
1	1,8	11,0	58,3	20,9	7,4	0,6	10,89	13,20	12,66	12,94	11,55
2	3,5	24,8	55,0	12,4	1,3	3,0	8,16	14,15	13,04	13,69	10,62
3	1,3	16,4	48,2	25,3	2,5	6,3	7,57	12,92	11,47	12,34	10,53

Вообще различие результатов расчета по формулам (1)–(4) (табл. 1.50) в значительной степени зависит от точности задания фракционного состава. При слишком грубом задании фракционного состава ни одна из этих формул не может гарантировать от значительных ошибок при расчете $d_{\text{ср}}$, тем более что не все авторы указывают способ расчета $d_{\text{ср}}$ при использовании предлагаемых ими формул для расчета газодинамического сопротивления слоя.

1.19. Газодинамическое сопротивление слоя окатышей на обжиговой машине

Вопрос о величине газодинамического сопротивления слоя окатышей на обжиговой машине конвейерного типа в настоящее время изучен недостаточно. Ряд авторов [44, 140] указывают на то, что структура слоя в процессе сушки, нагрева, обжига, охлаждения окатышей подвергается значительным изменениям. Причинами этих изменений являются: усадка слоя окатышей в процессе сушки из-за переувлажнения и относительно низкой прочности сырых окатышей; растрескивание окатышей; значительное увеличение мелочи; сегрегация по высоте слоя; скопление мелочи внизу слоя; оплавление и сплавление окатышей [44, 166, 167]. Образование сегрегации по высоте и ширине слоя уже в процессе укладки окатышей на ленту обжиговой машины отмечают авторы [167, 168]. Эти факторы приводят, с одной стороны, к увеличению газодинамического сопротивления слоя, а с другой, вследствие локального воздействия некоторых факторов, к увеличению неоднородности структуры слоя. Например, авторы [140] отмечают увеличение газодинамического сопротивления слоя окатышей в 3–7 раз (уже в конце зоны подогрева) и снижение величины коэффициента теплопередачи из-за неравномерности структуры слоя в 8–10 раз.

Наиболее сильно изменение структуры слоя сказывается на изменении величины его порозности. Например, при исходной порозности слоя сырых окатышей порядка 0,38 порозность слоя после обжига может снизиться до 0,27–0,30 [140]. Поэтому целесообразно ввести понятие эквивалентной (кажущейся) порозности слоя $m_{\text{экв}}$, которое в наиболее общем виде отражает изменение газодинамических свойств слоя в процессе термообработки.

1.19.1. Газодинамическое сопротивление слоя окатышей с учетом порозности

Исходя из схемы порового канала (внутренняя задача) с помощью теории размерности можно показать [169, 170]

$$\Delta P = \zeta_1 w_k^2 \rho \frac{H}{l_k}, \quad (1.190)$$

где ζ_1 – коэффициент газодинамического сопротивления, являющийся функцией числа Рейнольдса;

w_k – характерная скорость потока в поровом канале;

l_k – характерный размер порового канала;

$$\zeta_1 = f(Re_K); Re_K = \frac{w_K l_K}{\nu}. \quad (1.191)$$

Обычно в качестве w_K принимается средняя скорость в поровых каналах, которая определяется выражением

$$w_K = \frac{w}{m}, \quad (1.192)$$

где w – скорость в свободном сечении слоя;
 m – порозность слоя.

В качестве l_K принимается гидравлический радиус потока, равный отношению средней площади сечения порового канала к среднему периметру. В работе [169] показано, что

$$l_K = \frac{m}{S}, \quad (1.193)$$

где S – поверхность частиц слоя в единице объема.

Величина S для шаровых частиц равна

$$S = \frac{6(1-m)}{d}. \quad (1.194)$$

Для частиц произвольной формы

$$S = \frac{6(1-m)}{d_{\text{ЭКВ}}} \alpha, \quad (1.195)$$

где α – коэффициент формы частиц (представляет отношение площади поверхности частицы к площади поверхности равного по объему шара);

$d_{\text{ЭКВ}}$ – диаметр шара, эквивалентного частице по объему (для шаровых частиц $d_{\text{ЭКВ}} \approx d$).

Для частиц различного размера $d_{\text{ЭКВ}}$ находится по формуле

$$d_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{\sum(\Psi_i/d_{i\text{ЭКВ}})},$$

где Ψ_i – массовая доля частиц с размером $d_{i\text{ЭКВ}}$.

В общем случае с учетом (1.190)–(1.195) можно получить, что

$$\Delta P = \zeta_1 w^2 \rho \frac{6\alpha(1-m)}{m^3} \frac{H}{d_{\text{ЭКВ}}}, \quad (1.196)$$

где $Re = \frac{w d_{\text{ЭКВ}}}{\nu} \frac{1}{6\alpha(1-m)}$.

Некоторые исследователи берут в качестве l_K гидравлический диаметр канала, равный $4m/S$.

Тогда получим

$$\Delta P = \zeta \frac{w^2 \rho}{2} \frac{6\alpha(1-m)}{m^3} \frac{H}{d_{\text{ЭКВ}}}, \quad (1.197)$$

где $\zeta = \frac{\zeta_1}{2} = f(Re_k); Re_k = \frac{wd}{\nu} \frac{4}{6\alpha(1-m)}$.

Для шаровых частиц $\alpha \approx 1, d_{\text{ЭКВ}} = d$.

Тогда имеем

$$\Delta P = \zeta_1 \frac{w^2 \rho}{2} \frac{6\alpha(1-m)}{m^3} \frac{H}{d}, \quad (1.198)$$

где $\zeta = f(Re_k); Re_k = \frac{wd}{\nu} \frac{0,667}{1-m}$.

Так как коэффициент газодинамического сопротивления ζ в выражении (1.198) зависит от порозности m , то целесообразно записать

$$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{w^2 \rho}{2} \frac{H}{d}, \quad (1.199)$$

где $\zeta_{\text{сл}} = f(Re_{\text{сл}}, m) = \zeta \frac{6(1-m)}{m^3}; Re_{\text{сл}} = \frac{wd}{\nu}$.

Как видно из уравнения (1.198), коэффициент газодинамического сопротивления слоя $\zeta_{\text{сл}}$ зависит одновременно от числа Рейнольдса $Re_{\text{сл}}$ и порозности m . Имеющиеся в литературе [160, 161] расчетные выражения вида $\zeta_{\text{сл}} = f(Re_{\text{сл}}, m)$ показывают, что они с достаточно высокой точностью могут быть представлены в виде произведений типа

$$\zeta_{\text{сл}} = f(Re_{\text{сл}}, m) = f_1(Re_{\text{сл}})f_2(m). \quad (1.200)$$

Если допустить, что вид функции $f_2(m)$ известен, то не нужно исследовать зависимость $\zeta_{\text{сл}}$ от порозности, а достаточно найти экспериментально вид функции $f_1(Re_{\text{сл}})$ и значение порозности, при которой функция $f_1(Re_{\text{сл}})$ имеет место.

Затем из соотношений

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{сл}}(Re_{\text{сл}}, m_0) &= f_1(Re_{\text{сл}})f_2(m_0); \\ \zeta_{\text{сл}}(Re_{\text{сл}}, m) &= f_1(Re_{\text{сл}})f_2(m), \end{aligned}$$

находим, что

$$\zeta_{\text{сл}}(Re_{\text{сл}}, m) = \zeta_{\text{сл}}(Re_{\text{сл}}, m_0) \frac{f_2(m)}{f_2(m_0)} = f_1(Re_{\text{сл}})f_2^0(m),$$

где $f_2^0(m)$ – функция, учитывающая относительное изменение $\zeta_{\text{сл}}$ при отклонении величины порозности от m_0 .

Функция $f_2^0(m)$ мало зависит от формы, размеров, материала частиц слоя. Например, авторами работы [160] на основе обобщения большого числа экспериментальных данных получены отдельные рас-

четные выражения как для частиц шаровой формы, так и для частиц неправильной формы:

для шаровых кусков:

$$\zeta_{\text{сл}} = \frac{1,53}{m^{4,2}} \left(0,3 + \frac{3}{Re^{0,7}} + \frac{30}{Re} \right); \quad (1.201)$$

для кусков неправильной формы:

$$\zeta_{\text{сл}} = \frac{1,53}{m^{4,2}} \left(1 + \frac{15}{Re^{0,5}} + \frac{75}{Re} \right), \quad (1.202)$$

где $Re = \frac{0,45}{(1-m)\sqrt{m}} Re_{\text{сл}} = f_3(m) Re_{\text{сл}}$.

В пределах $m = 0,25-0,45$ функция $f_3(m)$ изменяется мало, что видно из следующих данных:

m	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20
$\frac{0,45}{(1-m)\sqrt{m}}$	1,20	1,186	1,17	1,17	1,20	1,26

Ее можно принять равной 1,185. Поэтому можно записать, что

$$\zeta_{\text{сл}} = f_{\text{ш}}(Re_{\text{сл}}) f_2(m); \quad \zeta_{\text{сл}} = f_{\text{к}}(Re_{\text{сл}}) f_2(m), \quad (1.203)$$

где $f_2(m) = \frac{1}{m^{4,2}}$.

Рассмотрим формулу Н. М. Жаворонкова [161] для слоя из шаровых частиц:

$$\zeta = \frac{2,22}{Re_{\text{к}}^{0,2}}.$$

$$\text{Отсюда } \zeta_{\text{сл}} = \frac{2,22}{Re_{\text{к}}^{0,2}} \frac{6(1-m)}{m^3}; \quad Re_{\text{к}} = \frac{0,667}{1-m} Re_{\text{сл}}.$$

Эти формулы легко преобразуются к виду

$$\zeta_{\text{сл}} = \frac{14,44}{Re_{\text{сл}}^{0,2}} \frac{(1-m)^{1,2}}{m^3}, \quad (1.204)$$

$$\text{откуда} \quad f_2(m) = \frac{(1-m)^{1,2}}{m^3}. \quad (1.205)$$

Несмотря на внешнее различие функций $f_2(m)$ по уравнениям (1.203) и (1.205), они численно близки в диапазоне $m = 0,25-0,45$. Рассмотрим табл. 1.52. В числителе приведены значения $f_2(m)$, а в знаменателе – относительные значения функции $f_2^0(m) = f_2(m)/f_2(0,45)$. Если полагать более верной универсальную зависимость $f_2(m) = 1/m^{4,2}$, то различие между относительными значениями $f_2^0(m)$ по позициям 1 и 2 не превышает 22 %. Функция $f_2(m) = 1/m^{4,0}$ обладает промежуточными значениями между формулами по позициям 1 и 2.

Поскольку точная функция $f_2(m)$ для окатышей пока не известна, то для них принимаем

$$f_2(m) = \frac{1}{m^{4,0}}. \quad (1.206)$$

Таблица 1.52

**Сравнение некоторых функций, выражающих зависимость
газодинамического сопротивления слоя от порозности**

№ п/п	Вид функции	Порозность слоя m					
		0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
1	$\frac{(1-m)^{1,2}}{m^3}$	45,32	24,14	13,91	8,46	5,36	3,48
		8,46	4,50	2,60	1,58	1,00	0,65
2	$\frac{1}{m^{4,2}}$	338,0	157,0	81,21	46,90	28,61	18,38
		10,81	5,49	2,87	1,64	1,00	0,64
3	$\frac{1}{m^{4,0}}$	256,0	123,5	66,64	39,06	24,38	16,00
		10,50	5,07	2,73	1,60	1,00	0,66

Функция $f_2^0(m) = (0,45/m)^4$ с уменьшением порозности увеличивает расчетное значение $\zeta_{сл}$ в сравнении с $f_2^0(m)$ по (1.205), но не более, чем на 15 %, и уменьшает $\zeta_{сл}$ в сравнении с $f_2^0(m)$ по (1.203), но не более, чем на 15 % и уменьшает $\zeta_{сл}$ в сравнении с $f_2^0(m)$ по (1.201), но не более, чем на 10 %. Эти погрешности соизмеримы с погрешностями расчета $\zeta_{сл}$ по формулам (1.201), (1.202) или (1.204) при изменении порозности всего на 2–3 %.

Все вышеизложенное относительно функции $f_2(m)$, позволяющей учесть при расчете $\zeta_{сл}$ влияние порозности, дает основание производить расчет коэффициента $\zeta_{сл}$ для окатышей по формуле

$$\zeta_{сл} = f_1(Re_{сл}) \frac{f_2(m)}{f_2(m_0)}, \quad (1.207)$$

где $f_2(m_0)$ – значение этой функции для средней порозности m_0 , при которой определена функция $f_1(Re_{сл})$. Можно при этом записать

$$\zeta_{сл} = f_1(Re_{сл}) \left(\frac{m_0}{m}\right)^4. \quad (1.208)$$

При $0,3 < m_0 \leq 0,5$ ошибка по сравнению с расчетом по точным формулам (1.201), (1.202) или (1.204) не превышает 15 %. Приняв в качестве $f_1(Re_{сл})$ формулу, полученную авторами работы [158], и считая среднюю порозность окатышей в их опытах $m_0 = 0,46$, получим следующую обобщенную формулу:

$$\zeta_{сл} = \frac{100}{Re_{сл}^{0,214}} \left(\frac{0,46}{m}\right)^4 = \frac{4,48}{m^4 Re_{сл}^{0,214}}. \quad (1.209)$$

С точностью до $\pm 3\%$ в диапазоне $Re_{сл} = 50-5000$ те же результаты дает формула

$$\zeta_{сл} = \frac{4,1}{m^4 Re_{сл}^{0,2}}. \quad (1.210)$$

Если же воспользоваться формулой авторов [44] $f_1(Re_{сл}) = 3300/Re_{сл} + 16$, то при $m = 0,45-0,50$, $m_0 = 0,475$ и $Re_{сл} = 200-2000$, получим

$$\zeta_{сл} = \left(\frac{168}{Re_{сл}} + 0,8 \right) \frac{1}{m^4}. \quad (1.211)$$

Формула (1.210) в диапазоне слоя $Re_{сл} = 200-2000$ дает те же результаты, что и формула (1.209). Получены следующие результаты расчета $\zeta_{сл}$ по формулам (1.209), (1.210), (1.211) (табл. 1.53).

Таблица 1.53

Сравнение результатов расчета $\zeta_{сл}$ по разным формулам

Номер формулы	Значение $\zeta_{сл}$ при Re равном							m
	50	200	300	500	1000	2000	5000	
(1.209)	43,3	32,2	29,5	26,4	22,8	19,7	16,2	0,46
(1.210)	41,9	31,8	29,3	26,5	23,0	20,1	16,7	0,46
(1.211)	—	36,6	30,4	24,4	20,9	19,8	—	0,46

1.19.2. Порозность слоя окатышей на обжиговой машине

Структура слоя окатышей в процессе обжига на конвейерной машине подвергается значительным изменениям. Учет по отдельности влияния всех многочисленных причин, вызывающих изменение структуры слоя, по-видимому, вряд ли возможен. Поэтому представляется целесообразным учесть совокупное действие этих причин путем введения величины эквивалентной порозности $m_{эkv}$, т. к. остальные характеристики слоя окатышей (d , H) в процессе термообработки, во-первых, меняются незначительно [140, 165, 166], во-вторых, влияют на величину газодинамического сопротивления слоя гораздо слабее, чем порозность.

Сведений о закономерностях изменения порозности слоя окатышей в процессе обжига имеется очень мало. В работе [140] в опытах на лабораторной установке типа аглочаша отмечено значительное возрастание (в 3–7 раз) газодинамического сопротивления слоя после завершения сушки и подогрева окатышей (т. е. еще до начала обжига). В исследовании [167] отмечается возможность значительного образования мелочи в начале зоны подогрева при недостаточно эффективной сушке окатышей. В работе [169] указывается на резкое возрастание

(10–15 %) газодинамического сопротивления слоя окатышей в начале зоны охлаждения из-за вдувания мелочи внутрь слоя. Все эти сведения имеют несистематический и по существу качественный характер.

Попытаемся установить характер изменения порозности слоя окатышей вдоль обжиговой машины на основании имеющихся в литературе опытных данных [143, 165, 167].

Ниже приведены опытные данные, позволяющие рассчитать величину газодинамического сопротивления слоя на обжиговой машине и величину эквивалентной порозности (табл. 1.54).

Необходимые расчетные параметры и результаты расчета коэффициента газодинамического сопротивления $\zeta_{\text{сл}}$ и эквивалентной порозности $m_{\text{эКВ}}$ для зон сушки, рекуперации и охлаждения приведены в табл. 1.56.

Коэффициент $\zeta_{\text{сл}}$ определяли из выражения (1.183)

$$\Delta P = \zeta_{\text{сл}} \frac{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2}{2} \frac{H}{d} k_t,$$

где $w_{\text{г}}$ – скорость фильтрации, м/с;

$\rho_{\text{г}}$ – плотность фильтрующейся среды, кг/м³;

$k_t = (t_{\text{г}} + 273)/273$;

$t_{\text{г}}$ – температура газа теплоносителя, °С.

Отсюда

$$\zeta_{\text{сл}} = \frac{\Delta P 2d}{\rho_{\text{г}} w_{\text{г}}^2 H k_t}. \quad (1.212)$$

Средняя температура газа в слое принята равной $t_{\text{г}} = (\bar{t}_{\text{г.ВХ}} + \bar{t}_{\text{г.ВЫХ}})/2$, где $\bar{t}_{\text{г.ВХ}}$ и $\bar{t}_{\text{г.ВЫХ}}$ – средние по зоне температуры газа на входе в слой и на выходе из него. Высота постели везде принята равной 0,07 м. Диаметр окатышей принят на основании расчета $d_{\text{ср}}$ по формуле среднелогарифмического диаметра. Расчет эквивалентной порозности проведен в соответствии с формулой (1.209). Для облегчения расчета на рис. 1.75 представлены графики функций $1/m^4$ и $4,48/Re_{\text{сл}}^{0,214}$.

Таблица 1.54

Опытные данные для расчета газодинамических характеристик слоя окатышей

№ п/п	Зона машины	Основные параметры					
		$\bar{w}_{\text{г}}$, м/с	$\bar{t}_{\text{г.ВХ}}$, °С	$\bar{t}_{\text{г.ВЫХ}}$, °С	ΔP , Па	$d_{\text{ср}}$, м	H , м
1	Сушки	0,700	295	50	1750	0,0130	0,430
2	Сушки	0,425	195	50	550	0,0130	0,437
3	Рекуперации	0,425	1000	400	2100	0,0130	0,437
4	Охлаждения	0,474	450	860	1110	0,0142	0,184
5	Охлаждения	0,678	450	860	1870	0,0142	0,151
6	Охлаждения	0,734	450	860	2830	0,0142	0,193

Примечание. Здесь и выше параметры для зон сушки и рекуперации рассчитаны по производственным данным, для зон охлаждения – по работе [163].

Величину $m_{\text{ЭКВ}}$ находили из выражения

$$m_{\text{ЭКВ}} = \left(\frac{4,48}{\zeta_{\text{сл}} Re_{\text{сл}}^{0,214}} \right)^{1/4}. \quad (1.213)$$

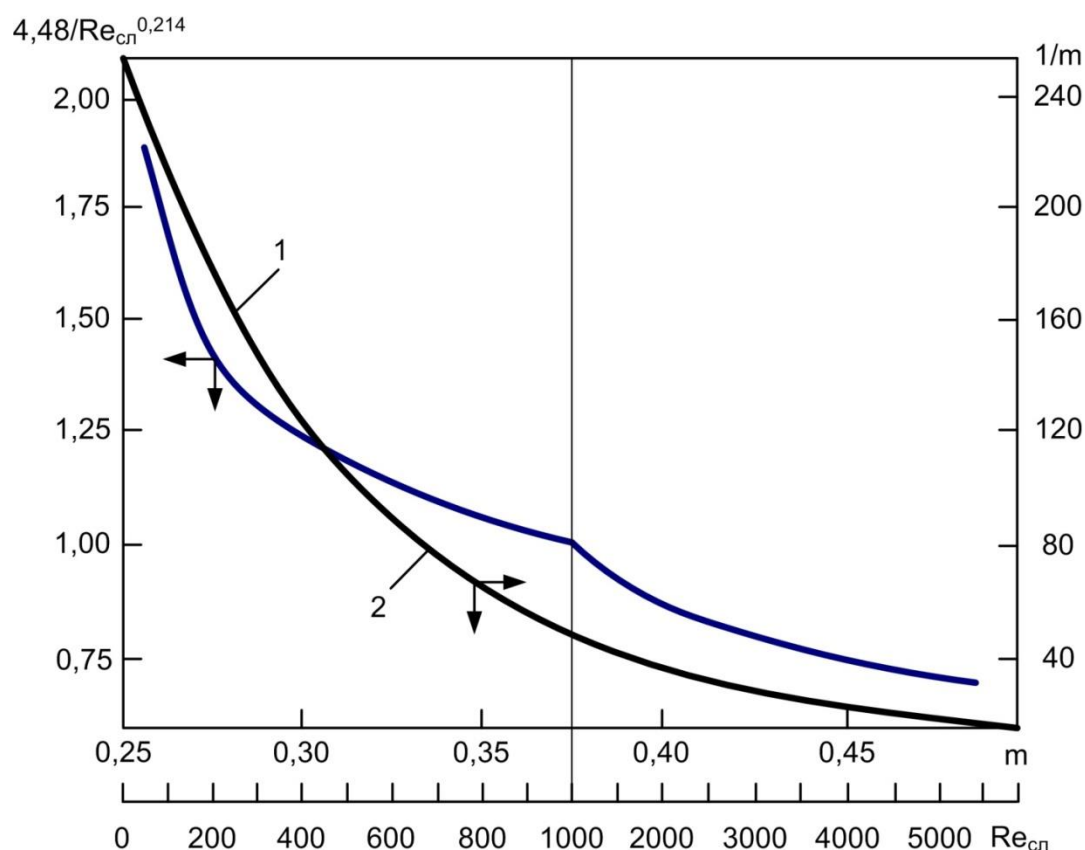


Рис. 1.75. Графики функций:
 $1 - 1/m^4$; $2 - 4,48/Re_{\text{сл}}^{0,214}$

Поскольку представленные данные по величине $m_{\text{ЭКВ}}$ малочисленны, были просчитаны опытные данные, полученные при отработке технологии обжига окатышей в высоком слое на Качканарском горно-обогатительном комбинате. Эти данные систематизированы в табл. 1.55.

Таблица 1.55

Исходные данные для расчета газодинамических характеристик слоя окатышей

Параметр	Значения параметров для зоны							Примечание
	сушки I (I+II)	подогрева III	подогрева IV	обжига IVa	обжига V	рекуперации VI	охлаждения VII	
Номера камер	1–3	6–7	8–11	12–14	15–17	18–22	23–31	Обжиговая машина № 3 КачГОК
$\bar{t}_{Г.ВХ}, ^\circ\text{C}$	300	700	1100	1300	1300	850	20	
$\bar{t}_{Г.ВЫХ}, ^\circ\text{C}$	50	150	500	850	1150	430	–	
$\bar{w}_\phi, \text{м/с}$	1,08	0,75	0,75	0,61	0,61	0,65	–	
$\bar{\Delta P}, \text{Па}$	2650	2550	2550	2550	2550	3000	1450	
$\bar{H}, \text{м}$	0,37	0,35	0,35	0,35	0,30	0,34	0,34	
Номера камер	1–3	6–7	8–11	12–14	15–17	18–22	23–31	Обжиговая машина № 1 КачГОК
$\bar{t}_{Г.ВХ}, ^\circ\text{C}$	300	600	1080	1300	1300	1020	20	
$\bar{t}_{Г.ВЫХ}, ^\circ\text{C}$	50	100	200	550	1000	350	–	
$\bar{w}_\phi, \text{м/с}$	0,70	0,71	0,71	0,55	0,55	0,39	–	
$\bar{\Delta P}, \text{Па}$	1600	4550	4550	4550	4550	1900	3050	
$\bar{H}, \text{м}$	0,50	0,47	0,47	0,47	0,47	0,46	0,46	
Номера камер	1–3	6–7	8–11	12–14	15–17	18–22	23–31	Обжиговая машина № 1 КачГОК
$\bar{t}_{Г.ВХ}, ^\circ\text{C}$	200	600	1100	1300	1300	1000	20	
$\bar{t}_{Г.ВЫХ}, ^\circ\text{C}$	50	100	200	500	1000	350	–	
$\bar{w}_\phi, \text{м/с}$	0,47	0,70	0,70	0,54	0,54	0,47	–	
$\bar{\Delta P}, \text{Па}$	470	5500	5500	5500	5500	2500	2450	
$\bar{H}, \text{м}$	0,50	0,47	0,47	0,47	0,47	0,46	0,46	

Таблица 1.56

К расчету эквивалентной порозности слоя окатышей

№ п/п	Зона машины	Основные параметры							
		$\bar{t}_r, ^\circ\text{C}$	$\Delta P, \text{Па}$	$H, \text{м}$	$\rho_{\text{го}} w_0^2, \text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$	$d_{\text{ср}}, \text{м}$	$\zeta_{\text{сл}}$	$Re_{\text{сл}}$	$m_{\text{экв}}$
1	Сушки	175	1670	0,500	0,632	0,0130	83,8	494,2	0,337
2	Сушки	125	530	0,507	0,234	0,0130	79,6	329,2	0,349
3	Рекуперации	750	2000	0,460	0,234	0,0130	128,8	170,0	0,321
4	Охлаждения	600	1110	0,184	0,290	0,0142	184,6	222,5	0,289
5	Охлаждения	600	1870	0,151	0,593	0,0142	185,3	318,2	0,283
6	Охлаждения	600	2830	0,193	0,695	0,0142	187,2	344,5	0,281

Таблица 1.57

К расчету эквивалентной порозности слоя окатышей на обжиговой машине

Зона	Параметры								Примечание
	$\bar{t}_r, ^\circ\text{C}$	k_t	$H, \text{м}$	$\rho_{\text{го}} w_0^2, \text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$	$\Delta P, \text{Па}$	$Re_{\text{сл}}$	$\zeta_{\text{сл}}$	$m_{\text{экв}}, \text{м}^3/\text{м}^3$	
Сушки	175	1,64	0,37	1,505	2650	762,4	75,5	0,334	Обжиговая машина № 3 КачГОК
Подогрева + обжига	900	4,30	0,35	0,596	2550	249,2	73,9	0,360	
Рекуперации	750	3,75	0,34	0,545	3000	259,7	112,3	0,324	
Сушки	175	1,64	0,50	0,632	1600	494,2	80,3	0,341	Обжиговая машина № 1 КачГОК
Подогрева + обжига	800	3,93	0,47	0,512	4550	244,6	125,1	0,317	
Рекуперации	750	3,75	0,46	0,196	1900	155,8	146,1	0,312	
Сушки	125	1,46	0,50	0,285	480	364,1	60,1	0,372	Обжиговая машина № 1 КачГОК
Подогрева + обжига	800	3,93	0,47	0,496	5500	240,7	156,1	0,300	
Рекуперации	750	3,75	0,46	0,285	2500	187,8	133,5	0,313	

В целях облегчения расчета сделан ряд допущений по средней температуре газа, которую на входе в слой (и выходе из слоя) в зоне подогрева – обжига рассчитывали по формуле

$$\bar{t}_r = \frac{\sum \bar{t}_{r,i} n_i}{\sum n_i}, \quad (1.214)$$

где $\bar{t}_{r,i}$ – средняя температура газа на входе в слой (или на выходе из слоя) в пределах подзоны;

n_i – число камер подзоны.

Средняя температура газа в зонах рассчитана по формуле $\bar{t}_r = (\bar{t}_{r,вх} + \bar{t}_{r,вых})/2$. Результаты расчета промежуточных параметров k_t , $w_{г.0}^2 \cdot \rho_{г.0}$ и значения $m_{эКВ}$ в соответствующих зонах приведены в табл. 1.57. Все результаты расчета $m_{эКВ}$ по данным работы обжиговых машин на КачГОКе сведены в табл. 1.58.

По результатам расчета $m_{эКВ}$ на рис. 1.76 приведена средняя кривая распределения $m_{эКВ}$ по длине машины. Точки, полученные по данным работы [163], указывают, по-видимому, несколько заниженные значения порозности. По представленным значениям порозность слоя в зоне сушки равна 0,34–0,35; в зоне подогрева – обжига 0,32–0,33; в зоне рекуперации 0,31–0,32; в зоне охлаждения (с учетом выноса мелочи в слой) можно ожидать порозность слоя 0,30–0,31. В целом по машине средняя порозность слоя оказывается равной 0,32–0,33.

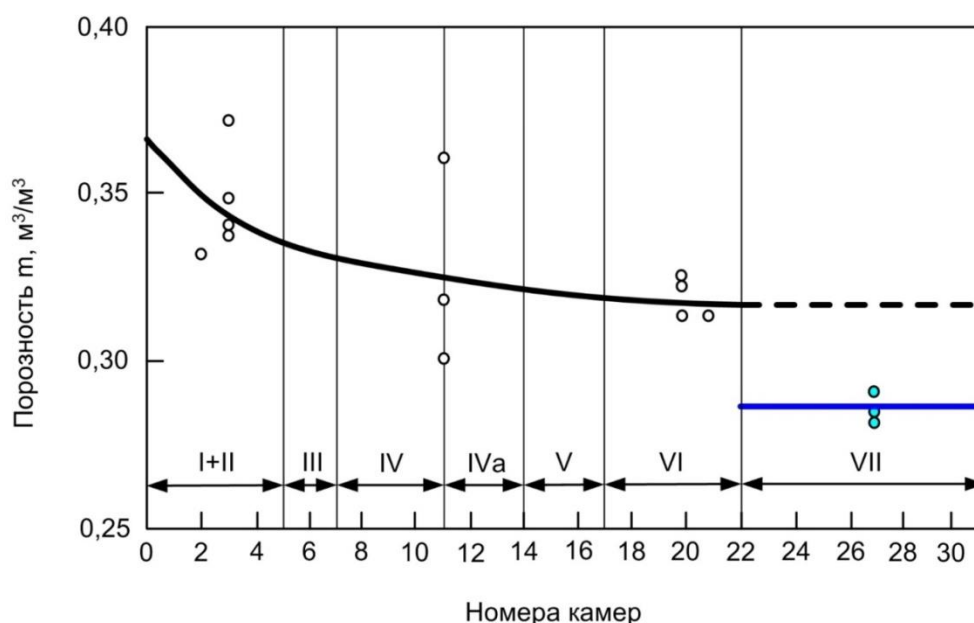


Рис. 1.76. Распределения порозности $m_{эКВ}$ по длине обжиговой машины, рассчитанные по данным:
○ – производственным; ● – работы [163]

Таблица 1.58

Результаты расчета $m_{\text{экв}}$

№ п/п	Значения $m_{\text{экв}}$ по зонам			Примечание
	сушки	подогрева + обжига	рекуперации	
1	0,334	0,360	0,324	Из табл.1.58
2	0,341	0,317	0,312	
3	0,372	0,300	0,313	
4	0,337	—	—	Из табл.1.56
5	0,349	—	0,321	
6	0,347	0,326	0,313	Среднее

Таким образом, зная характер изменения порозности слоя окатышей по длине обжиговой машины, можно рассчитать величину газодинамического сопротивления в отдельных зонах обжиговой конвейерной машины.

2. ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ОКУСКОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ СИЛИКАТНЫХ СВЯЗОК

Основным недостатком, ухудшающим качество окускованного железорудного сырья, в том числе и окатышей, является разрушение его в верхних горизонтах доменной печи. Это приводит к снижению ее производительности и увеличению расхода кокса. В связи с этим необходимо знать влияние минерального состава окатышей и их структуры на прочностные характеристики в процессе восстановительно-тепловой обработки. Зная состав и свойства связок в окатышах можно в конечном итоге прогнозировать структуру окатышей и их поведение при восстановлении. Поэтому ниже приводятся данные по изучению влияния структуры силикатных связок на механохимические свойства окускованных железорудных материалов.

2.1. Поверхностное натяжение, полимеризация и изменение полимерной структуры силикатных расплавов с температурой

Поверхностное натяжение (σ) является одним из главных свойств силикатного расплава, которые оказывают определяющее влияние на формирование структуры и состава железорудных материалов при их окусковании с использованием пирометаллургических способов. Однако для многокомпонентных железо-кальциево-силикатных шлаковых систем этот параметр не определен. Ниже предпринята попытка расчета поверхностного натяжения силикатных расплавов на основе полимерной модели.

В работе [171] изотермы поверхностного натяжения силикатов описаны с помощью упрощенной полимерной модели [172]. Однако предложенная схема расчета [171] не позволяет оценивать вклад того или иного аниона на поверхности в величину σ . В работе [173] определение σ выполнено по значениям поверхностных концентраций компонентов.

Известно [174], что в поверхностном слое оксидных расплавов располагаются преимущественно анионы кислорода, которые, как и в объеме, существуют в виде трех форм: «свободной» (O^{2-}), мостовой (O^0) и концевой (O^-) [171]. Два последних входят в комплексы различной сложности. Центры других атомов (ионов) сдвинуты внутрь объемной фазы.

Общее уравнение для определения поверхностной концентрации i -го компонента (N_i^ω) имеет вид [174]

$$N_i^\omega = N_i F_i / \sum_{i=1}^n N_i F_i, \quad (2.1)$$

где N_i – мольная доля i -го компонента в объеме расплава;

$$F_i = \exp [(\sigma\omega - \sigma_i\omega)/RT];$$

ω – мольная поверхность.

Вынося в равенстве (2.1) за знак суммы постоянное слагаемое $\exp(-\sigma\omega/RT)$, получаем

$$N_i^\omega = N_i F_i^* / \sum_{i=1}^n N_i F_i^*, \quad (2.2)$$

где $F_i^* = \exp(-\sigma_i\omega/RT)$.

Предполагая наличие в поверхностном слое кислорода в виде трех форм, равенство (2.2) можно привести к виду ($N_2^\omega = N_{\text{SiO}_2}^\omega$):

$$N_2^\omega = \frac{N_{00} F_3^*}{N_{02} - F_1^* + N_{00} - F_2^* + N_{00} F_3^*}. \quad (2.3)$$

Для данного состава расплава распределение различных форм кислорода рассчитывали, как в работе [175]. Значение σ_i находили графической экстраполяцией опытных изотерм [176, 177] в точку $N_i = 1$. Величину ω заимствовали из работы [171]. Тогда по уравнению (2.3) можно определить мольный состав поверхностного слоя (N_i^ω). По величинам N_i^ω и константам полимеризации k [178] рассчитаны концентрации различных анионов в поверхностном слое ряда силикатных расплавов (табл. 2.1). Полученные данные согласуются с результатами определения величин адсорбции [174] рассматриваемых составов MeO–SiO₂.

Если допустить, что взаимодействие анионов в поверхностном слое расплавов отсутствует, то натяжение можно приближенно описать формулой

$$\sigma = \sum (N_1^\omega \sigma_1 + N_2^\omega \sigma_2). \quad (2.4)$$

Согласно определению N_2 [179], уравнение (2.4) в общем виде можно записать в форме равенства

$$\sigma = \sigma_1 - \sum i N_{i,c}^\omega [N_{02}^\omega + \sum (i+1-c) N_{i,c}^\omega + \sum i N_{i,c}^\omega]^{-1} (\sigma_1 - \sigma_2), \quad (2.5)$$

где $N_{i,c}^\omega$ – анионная доля кремнекислородного комплекса вида $\text{Si}_i \text{O}_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-}$ на поверхности.

Таблица 2.1

Состав поверхности некоторых силикатных расплавов*

Система	N_2^ω	N_2	Концентрация в поверхностном слое анионов						
			$N_{O^{2-}}$	$N_{1,4}$	$N_{2,7}$	$S_{i,0}$	$S_{i,1}$	$S_{i,c>1}$	$S_{2,5}$
CaO–SiO ₂	0,38	0,43	—	0,55	0,21	0,22	0,05	0,01	—
	0,41	0,50	—	0,25	0,13	0,20	0,50	—	—
	0,48	0,56	—	0,12	0,06	0,22	0,40	0,20	0,04
	0,53	0,62	—	0,11	0,07	0,30	0,20	0,23	0,10
	0,56	0,66	—	0,06	0,04	0,40	0,10	0,29	0,15
MgO–SiO ₂	0,40	0,50	0,08	0,22	0,11	0,22	0,60	—	—
	0,42	0,53	0,04	0,16	0,09	0,21	0,56	0,11	0,04
	0,44	0,55	0,01	0,10	0,04	0,24	0,49	0,22	0,06
MnO–SiO ₂	0,27	0,40	0,21	0,40	0,16	0,58	0,15	0,03	0,01
	0,32	0,50	0,29	0,26	0,10	0,41	0,22	0,24	0,05
	0,36	0,55	0,16	0,14	0,07	0,33	0,20	0,37	0,06
	0,43	0,61	0,08	0,16	0,06	0,25	0,18	0,50	0,07
	0,60	0,75	0,05	0,08	0,03	0,15	0,13	0,65	0,12
FeO–SiO ₂	0,10	0,15	0,60	0,17	0,03	—	—	—	—
	0,20	0,28	0,70	0,21	0,06	0,06	—	—	—
	0,30	0,41	0,48	0,20	0,09	0,30	0,12	0,13	—
	0,33	0,49	0,33	0,15	0,07	0,23	0,27	0,23	0,05
	0,40	0,58	0,27	0,11	0,03	0,15	0,08	0,35	0,08

* $N_{1,4}$, $N_{2,7}$ – мольные доли SiO_4^{4-} , $Si_2O_7^{6-}$; $S_{i,0}$, $S_{i,1}$, $S_{i,c>1}$ и $S_{2,5}$ – суммы цепных анионов, плоских «колец», остальных структур и слоевых анионов соответственно.

Принимая, что в поверхностном слое расплава присутствуют те или иные комплексы (табл. 2.1), можно определить величины σ . Расчет по уравнению (2.5) дает неплохое соответствие с экспериментом (относительная погрешность не превышает 10 %; табл. 2.2).

Таким образом, учет полимеризации кремнекислородных анионов поверхностного слоя оксидных расплавов позволил оценить величину их поверхностного натяжения.

Попытаемся оценить значения поверхностного натяжения для псевдотройной системы CaO–FeO–(Fe₂O₃)–SiO₂ с помощью полимерной модели их строения, используя те же дополнительные допущения относительно многокомпонентной системы, что и при расчете вязкости [180]. Поскольку уравнение (2.1) справедливо для i -го компонентного расплава, расчет ведем по схеме для двойных систем [181, 182]. Допуская, как и ранее, отсутствие взаимодействия анионов в поверхностном слое расплава, величину σ можно описать в общем виде формулой

$$\sigma = \sum N_i^\omega \sigma_i.$$

Рассчитанные значения σ приведены в табл. 2.3. Характер изменения этой величины с составом расплава аналогичен таковому для более простых систем. Действительно, рост окисленности расплава приводит к значительному снижению σ , что связано с образованием сложных комплексных анионов $\text{Fe}_x\text{O}_y^{z-}$, вытесняемых в поверхностный слой [183–185]. Усложнение кремнекислородных анионов при повышении содержания SiO_2 в расплаве также способствует падению его поверхностного натяжения [177].

Следовательно, учет полимерного строения поверхностного слоя железо-кальциево-силикатных расплавов обеспечивает оценку в первом приближении их поверхностного натяжения в зависимости от состава.

Таблица 2.2

Поверхностное натяжение ряда силикатов, МДж/м²

N_{SiO_2}	CaO–SiO ₂ (1)		MgO–SiO ₂ (2)		MnO–SiO ₂ (3)		FeO–SiO ₂ (4)	
	опыт [176]	расчет	опыт [177]	расчет	опыт [176]	расчет	опыт [176]	расчет
0,0	670	670	—	660	630	630	630	630
0,10 (4)	—	—	—	—	—	—	565	611
0,20 (4); 0,27 (3)	—	—	—	—	490	539	509	560
0,30 (4); 0,32 (3)	—	—	—	—	460	494	454	489
0,33 (4); 0,36 (3)	—	—	—	—	440	474	420	462
0,38 (1)	530	487	—	—	—	—	—	—
0,40 (2,4); 0,41 (1)	510	469	478	523	—	—	380	408
0,42 (2); 0,43 (3)	—	—	471	518	420	452	—	—
0,44 (2); 0,48 (1)	490	451	465	511	—	—	—	—
0,53 (1)	470	433	—	—	—	—	—	—
0,56 (1); 0,60 (3)	467	430	—	—	409	440	—	—

**Влияние на поверхностное натяжение расплавов системы
CaO- Fe₂O₃(FeO) – SiO₂ их основности и степени окисленности**

CaO/ SiO ₂	FeO/(FeO+Fe ₂ O ₃)	σ, МДж/ м ²
0,5	0,00	390
	0,25	420
	0,75	440
	1,00	475
0,7	0,00	421
	0,25	443
	0,75	464
	1,00	498
1,0	0,00	454
	0,25	480
	0,75	492
	1,00	533
1,2	0,00	464
	0,25	492
	0,75	514
	1,00	545

Ниже сделана попытка проследить за изменением полимеризации расплава с повышением температуры на примере связи энтропии плавления ортосиликатов со степенью их полимеризации. Связь энтропии плавления со структурными особенностями жидких и твердых веществ отмечена в работе [186]. Автор работы обратил внимание на то, что энтропии возрастают параллельно кристаллизационной способности соединений. Однако до настоящего времени не вскрыты причины влияния параметров структуры веществ (в частности, силикатов) на энтропию плавления и не найдена, хотя бы приближенная, зависимость между ними.

Для нахождения такой взаимосвязи выбраны ортосиликаты типа Me₂SiO₄, т. к. они устойчивы для большинства щелочноземельных и переходных металлов. Кроме того, эти соединения, обладая нулевой степенью полимеризации (P) в твердом состоянии (они содержат практически только анионы SiO₄⁴⁻) и отличной от нуля в жидком [187], являются наиболее удачными объектами для изучения данного вопроса. На рис. 2.1 приведены графики зависимости энтропии ($\Delta S_{\text{пл}}$) и температуры ($T_{\text{пл}}$) плавления от изменения степени полимеризации ΔP для ряда ортосиликатов Me₂SiO₄ [188]. Величину ΔP определяли по формуле

$$\Delta P = P_{\text{ж}} - P_{\text{тв}}.$$

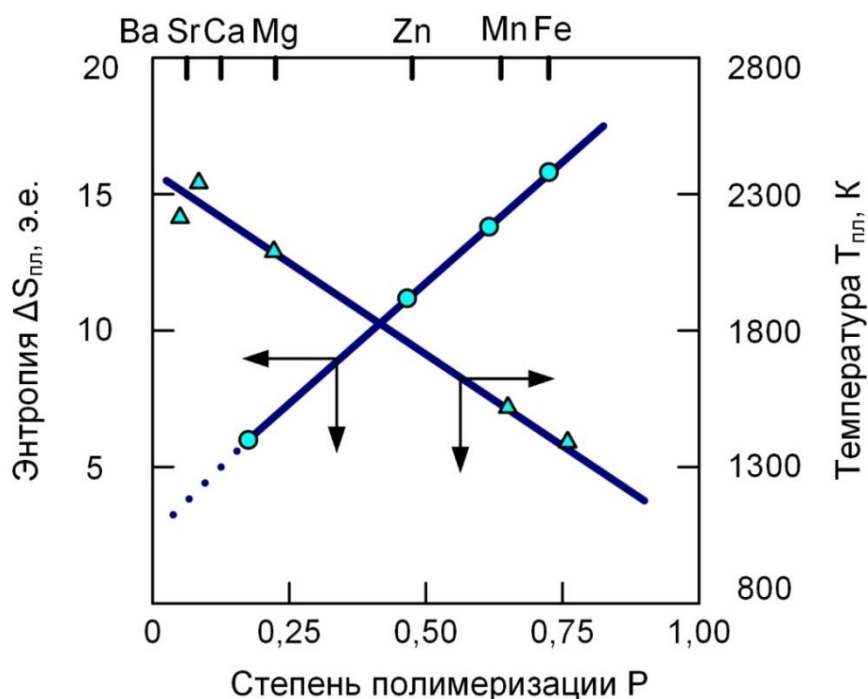


Рис. 2.1. Зависимости энтропии ($\Delta S_{пл}$) и температуры ($T_{пл}$) плавления от степени полимеризации (P) для ряда ортосиликатов системы $MeO-SiO_2$ по данным работ [189]–[190]; штрихом показаны результаты расчета

Поскольку $P_{тв}$ для ортосиликатов равна нулю, то

$$\Delta P = P_{ж}.$$

Здесь $P_{ж}$, $P_{тв}$ – степени полимеризации данного вещества в жидком и твердом состояниях.

Величины $P_{ж}$ рассчитывали по методике, приведенной в работе [187], а $\Delta S_{пл}$ и $T_{пл}$ заимствовали из работ [189, 190]. Для ортосиликатов бария, стронция и калия значения $\Delta S_{пл}$ рассчитываем по формуле

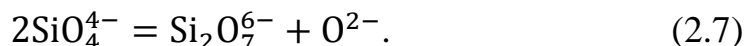
$$\Delta S_{пл} = 2\Delta S_{пл}^{MeO} + \Delta S_{пл}^{SiO_2},$$

и используя энтропии плавления оксидов MeO и SiO_2 [191]. Из данных рис. 2.1 следует, что величины $\Delta S_{пл}$ линейно связаны с ΔP , т. е.

$$\Delta S_{пл} \approx 3 + 18\Delta P, \quad (2.6)$$

причем с увеличением ΔP температура плавления уменьшается, а $\Delta S_{пл}$ увеличивается в ряду Ca_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , что связано с дополнительным полимеризующим воздействием катионов при плавлении, приводящим к снижению степени упорядочения за счет появления O^{2-} .

Действительно, в силикатных расплавах типа $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ протекают реакции полимеризации, простейшую из которых можно в общем виде записать



Протекание реакции типа (2.7) и должно обуславливать появление дополнительной (по сравнению с обычной реакцией поликонденсации) разупорядоченности за счет образования новой частицы O^{2-} и тем самым способствовать увеличению $\Delta S_{\text{пл}}$. Для подтверждения этой гипотезы проведен расчет изменения энтропии для реакции (2.7). Величину энтропии i -го кремнекислородного аниона Si в общем случае можно определить по формуле

$$S_i = n_0 - S_{0-} + n_{0^0} S_{0^0},$$

где S_{0-} , S_{0^0} – энтропии немостиковой ($\text{Si}-\text{O}^-$) и мостиковой ($\text{Si}-\text{O}^0$) связей в анионе данного типа соответственно;

n_{0-} , n_{0^0} – числа этих связей соответственно.

Энтропию S_{0^0} определяли как частное от деления на четыре энтропии β -кристобалита [191] ($S_{0^0} = 42/4 = 10,5$ кДж/моль). Величину S_{0-} для любого аниона $\text{Si}_i\text{O}_{3i+1-C}$ вычисляем по формуле

$$S_{0-} = S_{\text{Me}_{(i+1-C)}\text{Si}_i\text{O}_{(3i+1-C)}} - (i+1-C)S_{\text{MeO}} - n_{0^0} S_{0^0} n_{0^0}^{-1},$$

где $S_{\text{Me}_{(i+1-C)}\text{Si}_i\text{O}_{(3i+1-C)}}$, S_{MeO} – энтропии силиката и оксида металла соответственно, значения которых заимствованы из работы [191]. Величину ΔS реакции (2.7) оценивали из выражения

$$\Delta S = S_{\text{O}^{2-}} + S_{\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}} - 2S_{\text{SiO}_4^{4-}} \approx S_{\text{MeO}} + S_{\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}} - 2S_{\text{SiO}_4^{4-}}.$$

Оказалось, что практически для всех силикатов прямая реакция (2.7) идет с увеличением энтропии:

Силикат	S , кДж/моль	Силикат	S , кДж/моль
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	6,25	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	13,50
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	7,40	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	13,55

Следовательно, протекание реакций полимеризации приводит к увеличению энтропии системы по сравнению с поликонденсацией на величину, зависящую от природы катионов, входящих в MeO .

С учетом отмеченного, величину $\Delta S_{\text{пл}}$ можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta S^m + \Delta S^p, \quad (2.8)$$

где ΔS^m – энтропия смешения MeO и SiO_2 ;

ΔS^p – полимеризационная энтропия.

Величину ΔS^m для ортосиликата можно оценить, например, по формуле [192]

$$\Delta S^m = (1 - N_{O^{2-}})\Delta S^0 + \Delta S^K, \quad (2.9)$$

где ΔS^0 – стандартное изменение энтропии реакции образования силиката из оксидов [191]; ΔS^K – конфигурационная энтропия, определяемая по уравнению [192]

$$\Delta S^K = -2R/3[N_{O^{2-}} \ln N_{O^{2-}} + (1 - N_{O^{2-}}) \ln(1 - N_{O^{2-}})]. \quad (2.10)$$

Сопоставляя уравнения (2.6) и (2.8), получаем выражение

$$\Delta S^p = (18\Delta P + 3) - \Delta S^m, \quad (2.11)$$

позволяющее определить ΔS^p .

Данные расчетов по уравнениям (2.9–2.11) сведены в табл.2.4.

Таблица 2.4

**Значение энтропии полимеризации некоторых силикатов (ΔS^p)
и величин, необходимых для ее оценки**

Соединение	ΔS^0 , э.е.	ΔS^m , э.е.	ΔS^p , э.е.	$T_{\text{деп}} - T_{\text{пл}}$	ΔP , ед	$z/d^2 \cdot 10^{-10}$, м ⁻²
Ca ₂ SiO ₄	2,88	2,98	0,03	40	0,07	0,35
Mg ₂ SiO ₄	2,98	1,79	3,96	50	0,23	0,45
Mn ₂ SiO ₄	3,02	1,68	12,10	200	0,56	0,48
Fe ₂ SiO ₄	3,18	1,65	12,70	230	0,65	0,52

Величина $\Delta S_{\text{пл}}$ существенно зависит от температуры. Она уменьшается с повышением температуры и при некотором значении последней становится равной нулю. Поэтому желательно установить температуру, при которой полимеризация кремнекислородных анионов в расплаве отсутствует. Согласно (2.8) это достигается при $\Delta S_{\text{пл}} \approx \Delta S^m$. В этом случае $\Delta P = 0$, а $\Delta S^m \approx 3$.

Чтобы определить температуру полной деполимеризации кремнекислородных анионов ($T_{\text{деп}}$), т. е. температуру, при которой выполняется равенство $\Delta S^m \approx 3$, рассчитаем концентрацию свободных ионов кислорода ($N_{O^{2-}}$) при разных температурах по формулам:

$$N_{O^{2-}} = (2 - 2N_2 - N_{O^-})/2, \quad (2.12)$$

$$k = \left[N_2 - \frac{1}{4}N_{O^-}\right] \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2}N_2 - \frac{1}{4}N_{O^-}\right] (N_{O^-})^{-2}. \quad (2.13)$$

Для ортосиликатов зависимость k от температуры имеет вид [178]

$$k^2 = \exp(\Delta G^0/RT), \quad (2.14)$$

где ΔG^0 – стандартное изменение изобарного потенциала в ходе реакции образования ортосиликатов из оксидов MeO и SiO₂;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Решая совместно уравнения (2.12)–(2.14) и (2.9)–(2.11), можно определить температуру, при которой выполняется равенство $\Delta S^m \approx 3$, и, следовательно, найти температуру $T_{\text{деп}}$, при которой $\Delta P = 0$. Результаты расчетов приведены в табл. 2.4. Из табл. 2.4 следует, что величина $T_{\text{деп}} - T_{\text{пл}}$ представляет собой необходимый для полной деполимеризации расплава перегрев выше линии ликвидуса и тесно связана с полимеризующей способностью катиона z/d^2 . Значение разности температур деполимеризации и плавления увеличивается с ростом z/d^2 . Действительно, большее силовое поле катиона способствует его преимущественному взаимодействию с энергетически сильными анионами в расплаве, т. е. с анионами кислорода [193]. В этом случае реакция (2.7) в основном смещается вправо, степень полимеризации увеличивается и для получения деполимеризованного расплава ($\Delta P = 0$) необходимо большее превышение температуры над $T_{\text{пл}}$.

Для подтверждения полученных результатов расчетов $T_{\text{деп}}$ ортосиликатных расплавов рассмотрим изменение их вязкости (η) с температурой. Связь η силикатных расплавов с их степенью полимеризации (P) и температурой описывается уравнением [181]

$$\ln \eta = \ln A + \frac{1}{RT} \left\{ E_1 \left[\frac{2N_2 P - 3N_2 + 1}{N_2 + 1} \right] + E_1 \left[\frac{4N_2 - 4N_2 P}{N_2 + 1} \right] + E_2 \left[\frac{2N_2 P}{N_2 + 1} \right]^\alpha \right\}.$$

Подставив в него экспериментальные значения вязкости для данного расплава при $T_{\text{деп}}$, можно определить при этих условиях степень полимеризации последнего. Поскольку величины вязкости определены практически только для ортосиликатов марганца и железа [189], расчет проводили для этих веществ. Действительно, рассчитанные таким образом значения P близки к нулю, что подтверждает рассмотренную выше схему. Отметим, что данный подход является общим для силикатов различного состава [194].

Следовательно, учет полимерного строения силикатного расплава позволяет проследить за его структурными изменениями при перегреве выше точки плавления. Эти превращения зависят от типа катиона и оказывают влияние на физико-химические свойства жидкого шлака (η , σ и т. д.).

В заключение рассмотрим важный вопрос о способности силикатных расплавов к стеклованию. Переход вещества из жидкого состояния в твердое при понижении температуры может происходить

двумя путями: вещество либо кристаллизуется, либо застывает в виде стекла. Строение последнего принципиально не должно отличаться от строения переохлажденного расплава. Различия сводятся в основном к особенностям кинетического поведения структурных составляющих жидкости, характеризуемым, в частности, временем термической релаксации (τ). Эта величина связана с энергетическим барьером кристаллизации (E) в виде [194]

$$\tau = \tau_0 \exp(kE/3RT),$$

где τ – время термической релаксации анионов с учетом энергии активации вязкого течения;

τ_0 – время термической релаксации единиц течения жидкости по Дебаю [195];

k – коэффициент пропорциональности;

E – активационный барьер кристаллизации.

Согласно [194] кинетическую энергию движения анионов можно принять равной $1,5RT$, а активационный барьер кристаллизации равен энергии активации вязкости течения E_η . С учетом этого выражение для времени термической релаксации анионов расплава для случая перехода его в стеклообразное состояние имеет вид

$$\tau^* = \tau_0 \exp(kE_\eta/1,5RT). \quad (2.15)$$

Коэффициент пропорциональности k , характеризующий энергетическое состояние граничного слоя между жидким и твердым веществом, для случая перехода жидкости в стеклообразное состояние будет равен единице [194].

Рассчитывая величину E_η по уравнению [181]

$$E_\eta = E_1 \left[\frac{1-3N_2+2N_2P}{1+N_2} \right] + E_1 \left[\frac{4N_2(1-P)}{1+N_2} \right] + E_2 \left[\frac{2N_2P}{1+N_2} \right]^\alpha,$$

можно оценить склонность силикатного расплава заданного состава к остеклованию. Действительно, переход жидкости в стеклообразное состояние можно рассматривать как незавершенный процесс упорядочения структурных единиц жидкости в результате ее переохлаждения. Разупорядоченность частиц связана с уменьшением их подвижности (увеличение τ^*) за счет полимеризации анионов. Следовательно, чем больше величина τ^* для данного расплава, тем вероятнее его застывание в виде стекла. Данные расчета времени релаксации для SiO_2 и ряда силикатов системы $\text{Me}_n\text{O} - \text{SiO}_2$, $n = 1-2$, приведены в табл. 2.5.

Результаты расчета времени релаксации для силикатов некоторых систем

Система	SiO ₂ , мол. %	T _L , К	$\eta \cdot 10^{-1}$, Па·с	E _{η} , кДж/моль	$z \cdot 10^{-10}$, м	τ^* , с	$u_{кр}$, К/с [196]
SiO ₂	100	2010	$2,63 \cdot 10^5$	$110,2 \cdot 10^5$	10	$1,30 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^{-9}$
MgO– SiO ₂	50	1798	3,16	164,5	15	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$
CaO–SiO ₂	50	1813	2,88	132,7	15	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^7$
Li ₂ O– SiO ₂	59	–	14,13	117,2	15	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^5$
K ₂ O–SiO ₂	75	–	$3,00 \cdot 10^3$	184,2	15	$6,62 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-3}$

Из приведенных результатов расчета видно, что показатель τ^* коррелирует с $u_{кр}$ – минимальной скоростью охлаждения расплава, при которой возможно стеклообразование [196]. Действительно, при $\tau^* \approx 10^{-8} - 10^{-2}$ с для перевода жидкости в стеклообразное состояние ее можно охлаждать со скоростями, легко достижимыми на практике. Для получения в виде стекла соответствующих силикатов Mg, Li и Ca ($\tau^* \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ с) необходимо прибегать к специальным ускоренным методам охлаждения.

Таким образом, с помощью расчетов по уравнению (2.15) можно прогнозировать агрегатное состояние силиката, исходя из свойств его расплава вблизи линии ликвидуса.

2.2. Процессы жидкофазного спекания в дисперсных многокомпонентных системах на основе оксидов железа

При высокотемпературном обжиге железо-оксидных систем из-за неравновесности в ряде микрообъемов появляется расплав. Состав, свойства и количества микровключений жидкой фазы оказывают существенное влияние на соотношение твердо- и жидкофазных контактов и ход спекания окускованных дисперсных систем. Поскольку оба этих процесса определяют конечную структуру образца после его термообработки, их изучение представляет определенный интерес.

Химико-механические свойства окомкованных или спрессованных материалов, прошедших высокотемпературную обработку во многом определяются пространственным распределением фаз [197]. Под взаимным расположением фаз понимают два конкретных случая. В первом – кристаллические фазы, составляющие основу материала, образуют между собой непосредственный контакт, а во втором – жидкая фаза распределяется между отдельными кристаллами.

Для приближенного прогнозирования характера распределения фаз обычно применяют термодинамический метод. Однако при значительном удалении системы от термодинамического равновесия этот метод не применим. Поэтому авторами работы [198] сделана попытка разработки кинетической модели.

В этом случае доля твердо- и жидкофазных контактов определяется соотношением скоростей процессов пропитки, растворения и твердофазного спекания. Для получения кинетического критерия необходимо рассмотреть кинетику растворения и твердофазного спекания.

Объектом исследования служит полидисперсная система частиц. Первоначально получим выражение для изменения характеристического размера твердофазного контакта (например, его толщины $h = y_1 + y_2$) со временем.

Структура гетерогенного тела, нагретого до температуры возможного появления жидкой фазы, представляет собой набор пар разномерных спекшихся частиц, на периферии которых имеется жидкость (рис. 2.2, а). При спекании последних в любой момент времени выполняется условие равенства двух сил: капиллярного давления (F_σ) и вязкого течения твердых частиц (F_η). Здесь величина F_σ – равнодействующая усилий капиллярного давления в жидкости и поверхностного натяжения последней. Величину F_σ для пары сфер разного размера приближенно можно выразить формулой

$$F_\sigma = (F_{\sigma 1} + F_{\sigma 2})/2, \quad (2.16)$$

где $F_{\sigma 1}, F_{\sigma 2}$ – межчастичные силы в случае контакта одноименных частиц.

В условиях совершенного смачивания и небольших количеств жидкости выражение для F_σ , стягивающей две частицы разного радиуса, можно записать подобно уравнению для одномерных частиц [199] с учетом равенства (2.16) в форме

$$F_\sigma = \frac{\pi\sigma}{2} \left[R^2 \sin^2 \varphi_1 \left(\frac{1}{\rho'_2} - \frac{1}{\rho'_1} \right) + r^2 \sin^2 \varphi_2 \left(\frac{1}{\rho''_2} - \frac{1}{\rho''_1} \right) \right],$$

где смысл величин $R, r, \varphi_1, \varphi_2, \rho'_1, \rho'_2, \rho''_1, \rho''_2$ вытекает из схемы на рис. 2.2, а. В рассматриваемом приближении $\rho'_2 \ll \rho'_1, \rho''_2 \ll \rho''_1$, а $\sin \varphi_1 = \tan \varphi_1 = \varphi_1 = \rho'_1/R = \rho''_1/r$, поэтому F_σ с точностью до 10 % составит

$$F_\sigma = \pi\sigma(R + r).$$

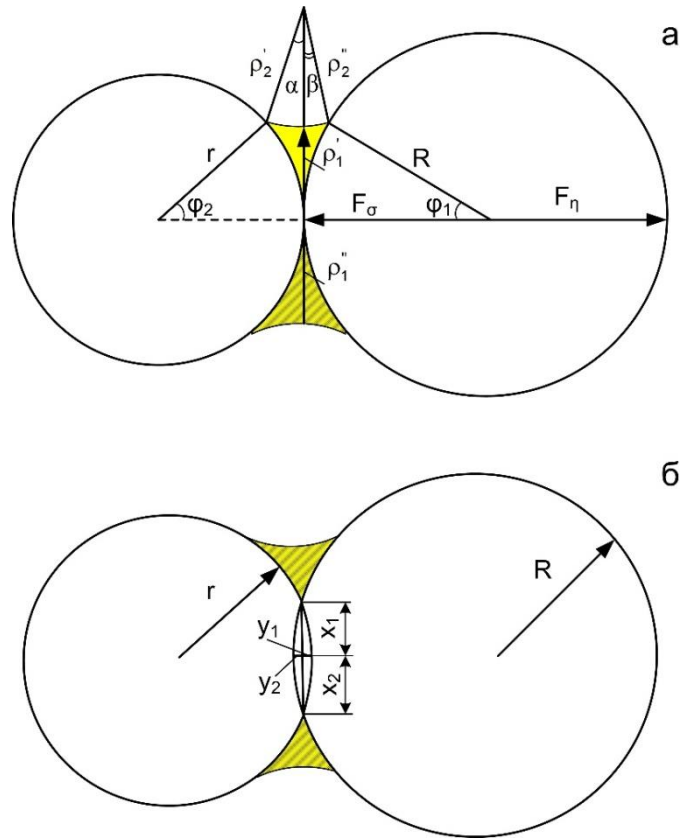


Рис. 2.2. Схема пары частиц с жидкостной манжетой на периферии:
а – начало спекания; *б* – образование твердофазной шейки

В нашем случае величина силы внутреннего трения (частицы образуют твердофазную шейку) запишется в виде

$$F_{\eta} = \eta(d\varepsilon/dt)S, \quad (2.17)$$

где η – динамическая вязкость кристаллической фазы;

S – суммарная поверхность частиц ($S = \pi R^2 + \pi r^2$);

ε – относительная деформация.

Согласно рис. 2.2, $\varepsilon = y_1/R + y_2/r$. Учитывая, что $y_1 = x_1^2/2R$, $y_2 = x_2^2/2r$ [200] и расхождения между величинами x_1 и x_2 при существующих различиях большинства железорудных концентратов малы, можно принять $x_1 \approx x_2 \approx x$.

Тогда

$$\varepsilon = x^2(R^2 + r^2)/2R^2r^2.$$

В то же время $y = y_1 + y_2 = x^2(R+r)/2Rr$, поэтому

$$\varepsilon = y(R^2 + r^2)/(R + r)Rr. \quad (2.18)$$

Дифференцируя уравнение (2.18) по времени t и подставляя производную совместно с S в уравнении (2.17), получаем

$$F_{\eta} = \pi\eta \frac{(R^2 + r^2)^2}{(R + r)Rr} \frac{dy}{dt}.$$

Принимая $F_{\sigma} = F_{\eta}$ и интегрируя полученное уравнение в пределах от h_0 до h , где h_0, h – толщина шейки в момент появления жидкости и в любой последующий момент времени t соответственно, получаем выражение для изменения характеристического размера твердофазного контакта со временем:

$$h = h_0 + Kt, \\ K = \frac{\sigma (R+r)^2 Rr}{\eta (R^2 + r^2)^2}.$$

Получим выражение для скорости растворения контактных шеек. Поскольку в нашем случае и жидкость, и контактирующее с ней тело находятся в статическом состоянии, а естественная конвекция вследствие малости объемов расплава и взаимодействующей с ним кристаллической фазы пренебрежимо мала, процесс растворения будет протекать в диффузионном режиме и скорость растворения можно выразить в виде отношения [200]

$$\frac{dM}{dt} = -DS \left(\frac{M_H}{V_H} - \frac{M}{V_0} \right) \delta^{-1}, \quad (2.19)$$

где S – поверхность растворяющегося твердого тела;

M_H, M – масса растворившегося твердого тела в насыщенном растворе и в данный момент времени соответственно;

V_H, V_0 – объемы растворившегося твердого тела в насыщенном растворе и в данный момент времени;

D – коэффициент диффузии;

δ – толщина диффузионного слоя.

Для сопоставления параметров процесса спекания и растворения необходимо выразить M через h . Считая, что контактная шейка имеет цилиндрическую форму и $M = \rho V$, где V – объем шейки, получаем

$$M = 2\pi\rho h^2 \frac{Rr}{R+r}, \quad (2.20)$$

где ρ – плотность кристаллической фазы.

Тогда величину dM можно записать в виде

$$dM = 2Ahdh, \quad (2.21)$$

где $A = 4\pi\rho \frac{Rr}{R+r}$.

Считая, что в процессе растворения объем жидкости не меняется, т. е. $V_n = V_0$, и интегрируя равенство (2.19) с учетом соотношений (2.20) и (2.21) в переменных пределах от h_0 до $(h_0 + Kt)$, находим выражение, описывающее изменение величины h со временем для пары разноименных частиц при параллельном протекании процессов твердофазного спекания и растворения:

$$h = \left\{ h_0^2 + \frac{M_n}{A} \left[1 - \exp\left(\frac{DS}{\sigma V_0} t\right) \right] \right\}^{1/2} + Kt. \quad (2.22)$$

В реальном случае система состоит из полидисперсных частиц различных размеров. Используя метод определения средней величины координационного числа и разноименных касаний как функций концентраций компонентов и соотношения их размеров для двух- и трех-компонентных смесей и приняв, что дисперсный железорудный материал представлен частицами трех характеристических размеров: 0,02(1), 0,04(2) и $0,08 \cdot 10^{-3}$ м (3), можно рассчитать доли контактов различных частиц P_i по диаграммам [201, 202] (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Доли разно- и одноименных контактов в структуре окускованных продуктов из качканарского концентрата

Сочетание размеров частиц	R_i/r_i	P_i
1–2	0,50	0,18
2–3	0,50	0,18
1–3	0,25	0,37
1–1	1,00	0,09
2–2	1,00	0,09
3–3	1,00	0,09

Для каждого вида контактов по уравнению (2.22) определено изменение h_i со временем (рис. 2.3).

Долю единичного i -го жидкофазного контакта $N_{ж.ф}$ ($N_{ж.ф} + N_{тв.ф} = 1$) при условии $h_i = 0$ оценивали из равенства

$$(N_{ж.ф})_i = P_i.$$

Тогда общая доля всех этих жидкофазных контактов в данный момент времени составит

$$\sum (N_{ж.ф})_i = \sum_{i=1}^n P_i,$$

где P_i – доля контактов i -й пары частиц в общем количестве контактов в смеси; n – общее количество контактов в смеси.

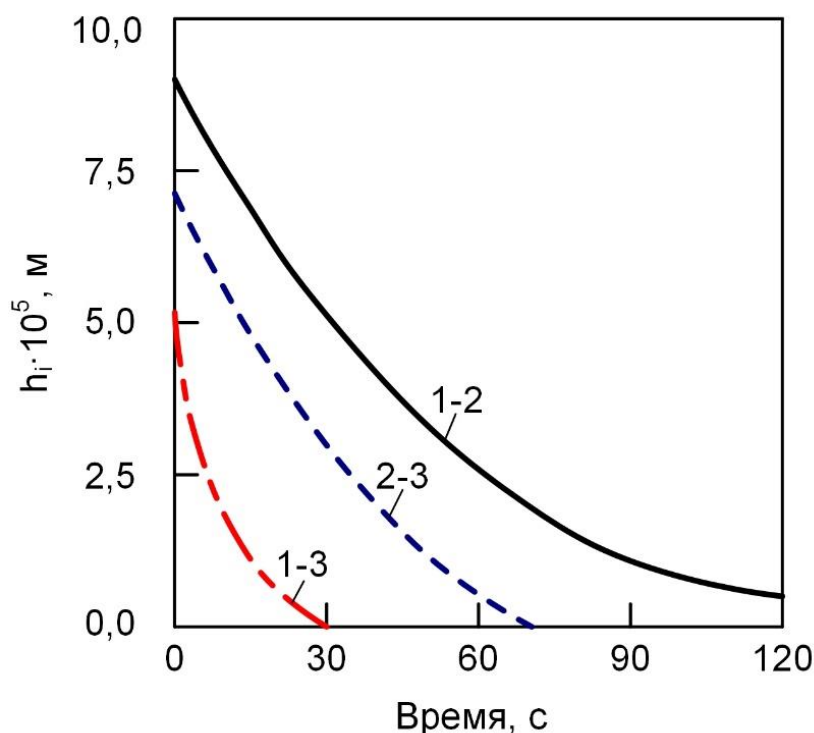


Рис. 2.3. Изменение толщины твердофазного контакта (h_i) при его растворении со временем, рассчитанное по уравнению (2.22) для случая обжига при 1250 °С офлюсованных титаномагнетитовых окатышей: цифры у кривых – сочетание размеров частиц в табл. 2.6.

В качестве примера использования изложенного выше метода проведен расчет $\Sigma N_{\text{ж.ф}}$ для офлюсованных титаномагнетитовых окатышей (табл. 2.7).

Количество жидкофазных (связка–оксид) и твердофазных (оксид–оксид) контактов определяли экспериментально измерением периметра границ твердое–твердое или твердое–жидкое [203] по микрофотографиям шлифов обожженных окатышей. При этом наблюдается неплохая сопоставимость с расчетными данными (табл. 2.7). Необходимо отметить, что с повышением температуры обжига окатышей величина $N_{\text{ж.ф}}$ растет и, следовательно, силикатная связка распределяется между рудными зернами более равномерно.

Все приведенные выше вычисления проведены с учетом заданного объема жидкости (V_0). Однако, как следует из качественного анализа формулы (2.22), с увеличением V_0 время, необходимое для растворения контакта толщиной h_i , уменьшается. Это, в свою очередь, будет способствовать более быстрой замене твердофазных контактов жидкофазными.

**Влияние продолжительности обжига при 1350 (числитель) и 1250 °С
(знаменатель) на общую долю всех жидкофазных контактов
в титаномagnetитовых окатышах**

$t, ^\circ\text{C}$	Доля жидкофазных контактов	
	расчет	эксперимент
60	0,73/0,32	0,66/0,29
120	0,87/0,49	0,78/0,44
300	0,94/0,49	0,85/0,44

В работах [204–206] предложено рассматривать две основные стадии жидкофазного спекания порошковых тел: перегруппировка и растворение – осаждение. Рассматривая тело как систему, состоящую из изомерных и изодиаметричных частиц, авторы этих работ полагают, что относительная усадка одной пары шаров, соединенных жидкой манжетой, эквивалентна усадке всего образца. Однако выражение, связывающее плотность спекаемого тела со временем, для начальной стадии процесса не приводится. Поэтому ниже сделана попытка вывести соответствующие кинетические уравнения для двух этапов жидкофазного спекания с учетом особенностей, присущих многокомпонентным железооксидным системам.

При появлении жидкости в отдельных микрообъемах предварительно неспеченного окатыша одновременно протекают два процесса: растекание жидкости по поверхности твердых крупинок и сближение частиц. Растекание жидкости обусловлено наличием разности межфазных энергий ($\Delta\alpha$) на границах жидкость–газ, жидкость–твердое тело, твердое тело–газ. Движущей силой второго процесса является давление, связанное с искривлением поверхности жидкости и стремлением последней к сокращению.

Отметим, что в системах железорудные оксиды–оксидный расплав интенсивно протекают процессы растворения твердых частиц в жидкости [207], которые резко интенсифицируют растекание. Благодаря этому краевой угол должен достигать равновесного значения ($\theta \approx 0$) гораздо раньше момента сближения частиц.

Определим движущие силы спекания. По данным работы [205] силу сцепления двух сфер, соединенных жидкой прослойкой (рис. 2.4), можно определить по формуле

$$F_{\sigma} = \pi R \sigma \sin \varphi \left[R \sin \varphi \left(\frac{1}{r_2'} - \frac{1}{r_1} \right) + 2 \sin(\varphi + \theta) \right],$$

где R , φ , r_2' , r_1 – величины, показанные на рис. 2.3.

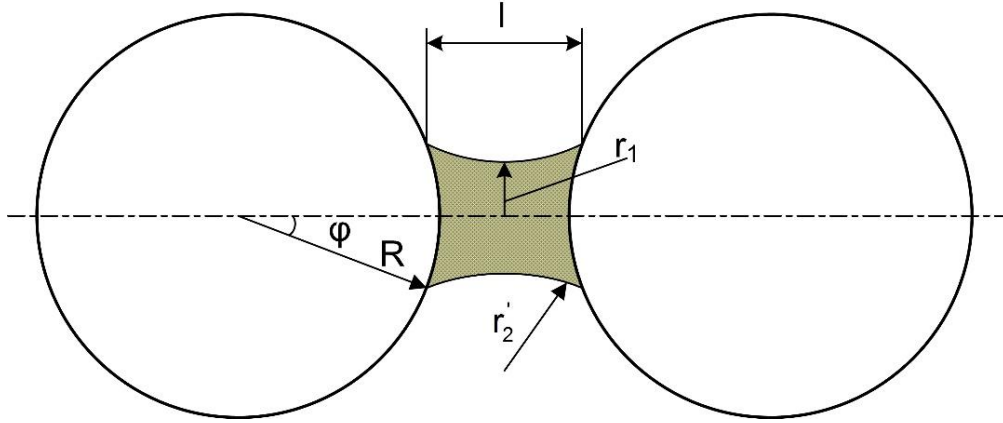


Рис. 2.4. Модель двух сфер, соединенных жидкой прослойкой

При небольших количествах жидкости $r_2' \ll r_1$ [208]. В этом случае с учетом $\theta \approx 0$

$$F_\sigma = \pi R \sigma \sin^2 \varphi (R/r_2' + 2). \quad (2.23)$$

При $r_2' \ll R, R/r_2' \gg 2$ уравнение (2.23) запишется в виде

$$F_\sigma = \pi R^2 \sigma \sin^2 \varphi / r_2'. \quad (2.24)$$

Согласно рис. 2.4 $\sin \varphi = (r_2' + r_1)/(r_2' + R)$. С учетом неравенств $r_2' \ll r_1, r_2' \ll R, \varphi \rightarrow 0$ (малые количества жидкости) $\sin \varphi \approx r_1/R$. Подставляя значение $\sin \varphi$ в уравнение (2.24) получаем

$$F_\sigma = \pi r_1^2 \sigma / r_2'. \quad (2.25)$$

Связь величины r_2' с толщиной прослойки l с учетом того, что $\cos \varphi \approx 1, \sin \varphi / 2 \approx \varphi / 2, \sin \varphi \approx r_1/R$, можно выразить в виде

$$r_2' = r_1^2 / 2R + l. \quad (2.26)$$

Подставляя уравнение (2.26) в (2.25) имеем

$$F_\sigma = 2\pi r_1^2 \sigma / (r_1^2 / R + l). \quad (2.27)$$

Для нахождения зависимости r_1 и l необходимо найти выражение для объема перешейка. Последний приближенно можно представить как сумму двух тел, полученных вращением прямоугольника со сторонами r и l и прямоугольного треугольника с основанием r_1 и высотой $r_1 \tan(\varphi/2)$ вокруг вертикальной оси. Тогда

$$V = \pi r_1^2 l + \int_0^{r_1 \tan \frac{\varphi}{2}} (y / \tan \frac{\varphi}{2})^2 dy = \pi r_1^2 l + \frac{4\pi r_1^4}{3R}.$$

В ходе сближения частиц объем жидкости не меняется, а изменяется соотношение между r_1 и l . При этом расстояние между частицами l уменьшается, а r_1 — увеличивается. Связь между r_1 и l можно определить, решая биквадратное уравнение вида

$$r_1^4 - \frac{3Rlr_1^2}{4} + \frac{3RV}{4\pi} = 0, \quad (2.28)$$

$$r_1^2 + \frac{3Rl}{8} - \left(\frac{9R^2l^2}{64} + \frac{3RV}{4\pi} \right)^{0,5} = 0. \quad (2.29)$$

При реальных для производства окатышей величинах R , l и V соотношением $9R^2l^2/64$ в подкоренном выражении (2.29) можно пренебречь и записать последнее относительно l :

$$l = \frac{8}{3} \left(\frac{3V}{4\pi R} \right)^{0,5} - \frac{8r_1^2}{3R}. \quad (2.30)$$

Сила F_σ , стягивающая частицы, стремится их сблизить, а сила вязкого трения F_η тормозит движение. Силу сопротивления F_η можно приближенно оценить из условия, что жидкость в любой момент времени имеет форму цилиндра высотой $l(t)$ и радиусом $r_1(t)$. Предполагая, что растекание капли происходит в режиме квазистационарного ньютоновского течения с постоянным по толщине градиентом скорости, силу F_η можно выразить в виде уравнения [206]

$$F_\eta = \frac{4\pi\eta^2r_1^4}{3V} \frac{dr_1}{dt}. \quad (2.31)$$

В условиях квазистационарности $F_\eta = F_\sigma$, поэтому, приравнявая уравнения (2.31) и (2.27), имеем

$$(lRr_1^2 + r_1^4)dr = \frac{3\sigma RV}{2\pi\eta} dt. \quad (2.32)$$

Сопоставляя выражения (2.32) и (2.28), получаем

$$(lRr_1^2 + r_1^4) = \frac{3RV}{4\pi} + \frac{Rlr_1^2}{4}.$$

С учетом значений R , l , r , характерных для структуры окатышей, $Rlr_1^2/4 \ll 3RV/4\pi$. Поэтому равенство (2.32) будет иметь вид

$$dr = 2\sigma t/\eta. \quad (2.33)$$

Интегрирование (2.33) приводит к выражению

$$\Delta r = 2\delta t/\eta, \quad (2.34)$$

где $\Delta r = r_{1,0} - r_1$;

r_1 – радиус растекающейся капли в момент времени t ;
 $r_{1,0}$ – то же, но при $t = 0$.

Для определения величины усадки воспользуемся уравнением (2.30). При постоянных V и R оно имеет вид

$$\Delta l = \frac{8}{3R} (r_1^2 - r_{1,0}^2). \quad (2.35)$$

Из уравнения (2.35) следует, что

$$\Delta r = -(r_{1,0}^2 + 3R\Delta l/8)^{0,5} - r_{1,0}. \quad (2.36)$$

Подставив уравнение (2.36) в (2.34) получим

$$\Delta l = \frac{10\sigma t}{\eta R} \left(\frac{\sigma t}{\eta} + r_{1,0} \right). \quad (2.37)$$

В начальный момент сближения частиц каплю можно представить в форме цилиндра диаметром $r_{1,0}$ и высотой l_0 .

Тогда получим

$$V = \pi r_{1,0}^2 l_0, \quad r_{1,0} = (V/\pi l_0)^{0,5}.$$

Подставляя $r_{1,0}$ в уравнение (2.37), находим

$$\Delta l = \frac{10\sigma t}{\eta R} \left[\frac{\sigma t}{\eta} + \left(\frac{V}{\pi l_0} \right)^{0,5} \right]. \quad (2.38)$$

Относительная усадка системы двух частиц и прослойки составит

$$\zeta = \frac{\Delta l}{4\bar{R} + l_0} \approx \frac{\Delta l}{4\bar{R}}, \quad (2.39)$$

т. к. $l_0 \ll \bar{R}$. Здесь \bar{R} – среднее значение радиуса частиц в полидисперсии.

После подстановки в уравнение значения Δl из (2.38), получим

$$\zeta = \frac{2,5\sigma t}{\eta \bar{R}^2} \left[\frac{\sigma t}{\eta} + \left(\frac{V}{\pi l_0} \right)^{0,5} \right]. \quad (2.40)$$

Уравнение (2.40) описывает зависимость изменения усадки со временем для первого этапа жидкофазного спекания.

Стадия растворения–осаждения реализуется при соприкосновении частиц, между которыми существует жидкая прослойка. В этом случае под действием силы, стягивающей две твердые частицы, соединенные жидкой манжетой, в поверхности соприкасающихся частиц возникают напряжения сжатия, что приводит к изменению химического потенциала растворенного вещества. Схема вывода кинетического уравнения уплотнения для этого случая приведена в работе [204]. При этом выражение для F_σ взято аналогично принятому на

начальной стадии жидкофазного спекания (2.27). Это связано с тем, что движущей силой на обоих этапах спекания является сила, вызванная искривлением поверхности жидкости и ее стремлением к сокращению. Однако на начальной стадии основное сопротивление связано с вязким течением жидкой прослойки в область поры, а на второй – с диффузионным выносом растворенного вещества из области перешейка к периферии частиц.

В этом случае изменение активности растворенного вещества под действием капиллярного давления можно записать в виде

$$\mu - \mu_0 = RT \ln(a/a_0) = \Delta P V_0, \quad (2.41)$$

где μ , μ_0 – химический потенциал растворенного вещества на периферии частиц и в области перешейка соответственно;

a , a_0 – активности растворенного вещества на периферии частиц и в области перешейка;

ΔP – капиллярное давление в жидкости;

V_0 – молярный объем расплава.

При малых значениях h (рис. 2.5) $\alpha = \beta/2$ и

$$h = x^2/2\bar{R}.$$

Объем вещества, вынесенного из зоны контакта, равен объему цилиндра радиусом x и высотой h . Для одной сферы имеем

$$V = \pi x^2 h/2 = \pi \bar{R} h^2. \quad (2.42)$$

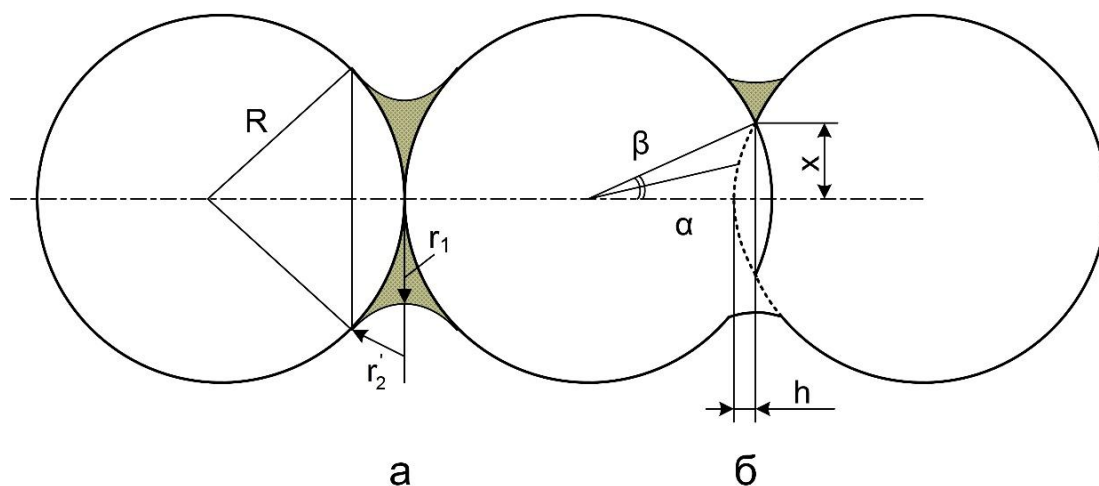


Рис. 2.5. Схема области контакта при спекании двух сферических частиц по модели растворение–осаждение:
а – начало спекания; б – промежуточная стадия

Масса этого вещества составит $\pi\bar{R}\rho h^2$ (ρ – плотность вещества). Сам контакт можно представить в виде цилиндра диаметром x и высотой δ (δ – толщина жидкой прослойки), заполненного жидкостью, через который диффундирует растворенное вещество. Боковая поверхность цилиндра $\pi x\delta$. Путь частиц вещества по осевой линии этого цилиндра равен $x/2$, а по поверхности – нулю. Средний путь диффузии равен x . Учитывая это, можно записать уравнение массопереноса [209] в виде

$$dP/dt = 4\pi D\delta(a - a_0). \quad (2.43)$$

Теперь рассчитаем величину $a - a_0$. Учитывая, что в нашем случае $l = 0$, из формулы (2.27) имеем

$$F_\sigma = 2\pi\sigma\bar{R}.$$

Давление в площади контакта равно

$$\Delta P = \frac{F_\sigma}{\pi x^2} = \frac{\sigma}{h}.$$

В этом случае равенство (2.41) запишется в виде

$$(a - a_0) = a_0 \left[\exp\left(\frac{\sigma V_0}{RT h}\right) - 1 \right]. \quad (2.44)$$

Подставив в уравнение (2.43) вместо $a - a_0$ его значение из уравнения (2.44), получим

$$\frac{dP}{dt} = 4\pi D\sigma a_0 \left[\exp\left(\frac{\sigma V_0}{RT h}\right) - 1 \right]. \quad (2.45)$$

Дифференцирование уравнения (2.42) приводит к соотношению

$$\frac{dP}{dt} = 2\pi\bar{R}\rho h \frac{dh}{dt}. \quad (2.46)$$

Из уравнений (2.45) и (2.46) находим

$$h^2 dh = \left(\frac{2D\delta a_0 \sigma V_0}{RT} \right) (\bar{R})^{-1} dt. \quad (2.47)$$

Интегрируя уравнение (2.47) и принимая, что величина усадки $\zeta = h/\bar{R}$, получаем

$$\zeta = \left(\frac{6D\delta a_0 \sigma V_0}{\rho RT} \right)^{1/3} (\bar{R})^{-4/3} t^{1/3}. \quad (2.48)$$

Таким образом, полученные уравнения (2.40) и (2.48) пригодны для расчета изменения относительной усадки со временем при допущении, что закономерности уплотнения железорудного порошка можно описать, заменяя реальную полидисперсию системой одинако-

вых шаров со средним значением радиуса \bar{R} . Чтобы выявить возможную область использования соотношений (2.40) и (2.48), их сопоставляли с опытными данными.

Экспериментальные зависимости усадки от времени при жидкофазном спекании получены для смеси качканарского концентрата с 4 % извести марки ч.д.а. Опыты проводили на высокотемпературном микроскопе МНО-2 с кубическими брикетами, исходная пористость которых составляла 35 %, а длина ребра была равна 3 мм. Концентрат имел следующий химический состав, мас. %: 62,15 Fe; 27,36 FeO; 1,48 CaO; 3,64 SiO₂; 2,49 Al₂O₃; 2,14 MgO; 2,80 TiO₂; 0,56 V₂O₅; 0,93 ПМПП. Гранулометрический состав концентрата приведен ниже:

Класс, мм	+0,1	0,1-0,074	0,074-0,053	0,053-0,04	0,04-0
Содержание, %	2,2	11,8	10,1	16,3	59,6

Образцы либо сразу, либо после предварительной выдержки в окислительной среде в течение 20 мин при температурах 1000–1100 °С помещали в разогретую до заданной температуры печь. Контур брикета в ходе спекания фиксировали на фотопленку. Величина ошибки определения усадки ($\Delta l/l_0$) составляла $\pm 1,2$ % с достоверностью 95 %. Кинетические кривые уплотнения брикетов приведены на рис. 2.6.

В образцах, обожженных при температурах выше 1300 °С, наблюдалось повсеместное образование расплава, зафиксированное на микрофотографиях. Этот факт позволяет идентифицировать спекание при 1350 и 1375 °С как жидкофазное. Ориентировочный состав шлаковой связки, образующейся при затвердевании расплава, определен на микрозонде «Сатеса», мас. %: 21,0 (FeO+Fe₂O₃); 40,0 CaO; 37,4 SiO₂; 0,9 MgO; 3,0 Al₂O₃; 2,2 TiO₂.

Изменение линейной усадки брикетов из качканарского концентрата во времени приведено на рис. 2.7. Линейные зависимости параметра ζ/t от времени (кривая 3) при $t < 10$ мин и усадки от $t^{1/3}$ (кривые 1 и 2) при $t > 10$ мин свидетельствуют о справедливости уравнений (2.40) и (2.48) в указанных интервалах времени для описания хода эксперимента.

Вычисляя тангенсы углов наклона соответствующих прямых в координатах $\zeta/t - t(\text{tg}\alpha)$ и $\varphi - t^{1/3}(\text{tg}\beta)$, можно определить коэффициент вязкости η и эффективный коэффициент диффузии ионов, образующихся при растворении оксидов железа в расплаве D :

$$\eta = 2,33 \frac{\sigma}{\bar{R}} \text{tg}\alpha, \quad (2.49)$$

$$D = \frac{\bar{R}^4 \rho RT}{6 \delta a_0 \sigma V_0} \text{tg}\beta. \quad (2.50)$$

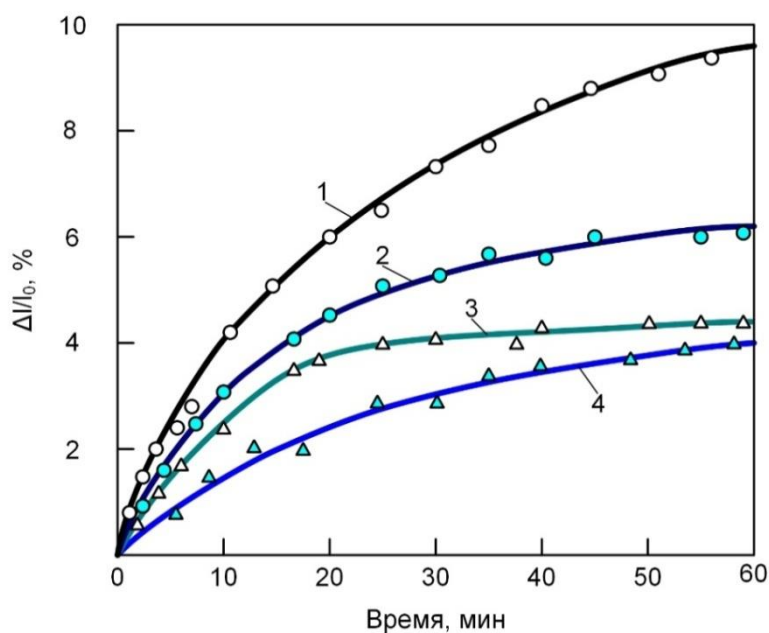


Рис. 2.6. Кинетические кривые усадки брикетов из качканарского концентрата (офлюсованных известью до основности 1, 3) при температуре 1375 (1, 2) и 1350 °С (3, 4):
1, 3 – без предварительной выдержки;
2, 4 – с предварительной выдержкой 20 мин в окислительной среде при 1100 °С

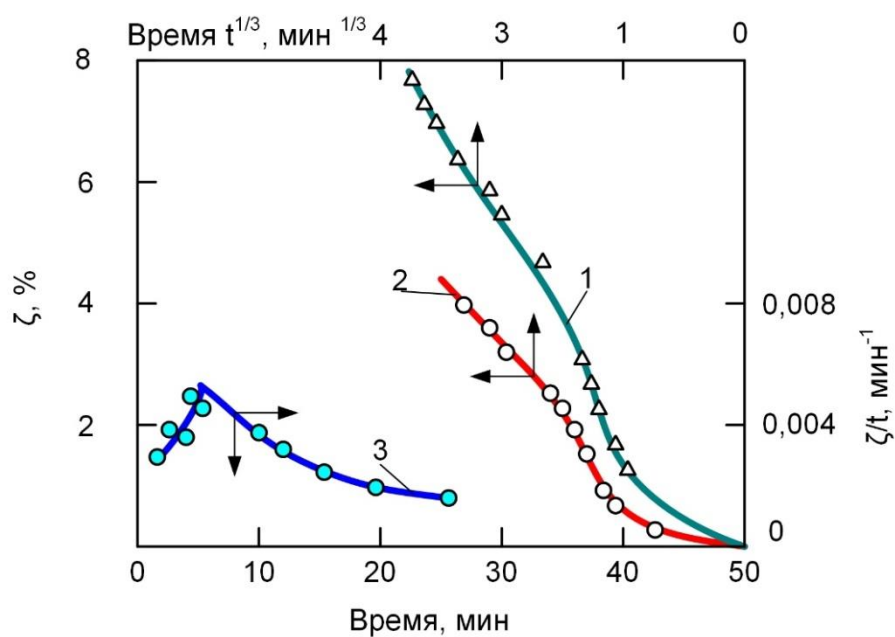


Рис. 2.7. Изменение линейной усадки брикетов из качканарского концентрата во времени:
1 – обжиг без предварительной выдержки при температуре 1375 °С;
2, 3 – то же при 1350 °С

Учитывая, что значение σ для шлаковых включений в железорудных окатышах составляет 400–600 МДж/см² [210] и принимая средний радиус частиц концентрата $\bar{R} = 2 \cdot 10^{-5}$ м, определили, что $\eta = 10$ Па·с. Эта величина на два-три порядка выше экспериментальных значений кажущейся вязкости гетерогенных железистых расплавов [48], т. е. наблюдается резкое расхождение с опытом.

Для вычисления коэффициента диффузии по формуле (2.50) приняли толщину жидкой прослойки между спекаемыми частицами $\delta = 10^{-8}$ м [204], а $a_0 = 3 \cdot 10^3$ кг/м³, $V_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ м³/моль [193]. Плотность, мольный объем расплава и растворимость магнетита были приняты такими же, что и для шлаков системы CaO–FeO–Fe₂O₃–SiO₂, близких по составу к нерудным включениям в окатышах.

Расчетные значения D при повышении температуры с 1350 до 1375 °С возросли в 10 раз и составили в опытах без окислительной выдержки 10^{-9} и 10^{-8} м²/с, а в опытах с выдержкой – 10^{-10} и 10^{-9} м²/с. Экспериментально измеренные величины D в железистых кальций-алюмосиликатах [193] имеют близкий порядок величины ($2 \cdot 10^{-10}$ и $2,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с), но практически не меняются в изучаемом интервале температур.

Заметим, что повышение температуры с 1350 до 1375 °С и отсутствие предварительного окисления существенно увеличивают количество расплава в образцах. Последнее обстоятельство и является основной причиной резкой интенсификации жидкофазного спекания и десятикратного увеличения расчетных коэффициентов диффузии. В модели осаждения–растворения это не учитывается.

Таким образом, сопоставление динамических параметров (D , η) расплава, оцененных по экспериментальным значениям усадки железорудных порошков с использованием формул (2.40), (2.48–2.50) и экспериментальных данных, указывает на невозможность описания процесса спекания многокомпонентной неравновесной полидисперсной системы моделями перестановок и осаждения–растворения. Причина в том, что к моменту появления расплава зерна концентрата частично соединены между собой за счет твердофазного спекания мелкой фракции и их свободное перемещение затруднено. Этим обусловлено существенно большее значение коэффициента вязкости по сравнению с вязкостью жидкости. Сопротивление взаимному перемещению частиц облегчается при увеличении количества жидкости.

Количественное описание спекания полидисперсных оксидов возможно при условии взаимосогласованного перемещения рудных частиц и жидкости в область пор.

2.3. Модель жидкофазного спекания в дисперсных многокомпонентных железорудных системах

Модель вязкого течения как основного механизма уплотнения пористых поликристаллических тел подробно рассмотрена в монографии [211]. Она распространяется на систему, содержащую различное количество жидкой фазы. В отличие от кинетических уравнений усадки, приведенных в [211], в работе [212] получено соотношение, учитывающее влияние количества и свойств жидкой фазы на уплотнение дисперсных многокомпонентных образцов, в частности железорудных.

Для математического описания кинетики усадки в системе, представленной совокупностью твердых частиц, пор и жидкости, сделаны следующие допущения.

1. Расплав совершенно смачивает поверхность твердых частиц и с течением времени охватывает практически всю их поверхность. На этот факт указывают расчеты доли жидкофазных контактов при температурах выше 1300 °С, а также опытные данные по смачиваемости оксидов железа силикатными шлаками [213] и уменьшению угла смачиваемости при растворении твердых оксидов в расплаве [214].

2. Пористость в окатышах в основном открытого типа [215]. Если принять, что поровое пространство непрерывно и все поры соприкасаются с межзеренными границами, то элементарную ячейку структуры окатыша можно представить в виде тетраэдра Кельвина [200] с цилиндрическими порами, ось которых совпадает с ребрами многогранника; тетраэдр образован путем усечения октаэдра на его шести вершинах; секущие плоскости отсекают от ребра одну треть его длины.

3. Спекание представляется как течение всей массы зерен и расплава в область пор. Движущей силой течения является отрицательное давление, вызванное кривизной поверхности жидкости, распределенной по порам, и эквивалентное внешнему сжимающему усилию. Сопротивление течению связано с фильтрацией жидкости через движущуюся зернистую массу; по мере течения равномерно растут зерна рудно-шлаковой суспензии, и уменьшается средний диаметр пор.

Уравнение течения подобной системы по виду аналогично уравнению для упругой объемной деформации [216, 217]:

$$dV/Vdt = -P/\zeta, \quad (2.51)$$

где V – объем спекаемого тела;

P – давление всестороннего сжатия;

ζ – объемная вязкость;

t – время.

Для любого пористого тела внешнее сжимающее давление можно приравнять к суммарному отрицательному капиллярному давлению внутри образца:

$$P = \sigma \partial S / \partial V, \quad (2.52)$$

где σ – поверхностное натяжение;

S – полная поверхность пор.

В случае, когда происходит заполнение порового пространства суспензией рудных зерен в оксидном расплаве при количестве жидкости, достаточном для повсеместного охвата твердых частиц, полном смачивании и быстром растекании, можно принять, что поверхностное натяжение в формуле (2.52) равно поверхностному натяжению жидкости.

При спекании пористого тела с изодиаметричными исходными частицами связь полной поверхности с пористостью приближенно можно описать соотношением [217]

$$S = 3\theta V_0 / \bar{r}_0, \quad (2.53)$$

где V_0 и \bar{r}_0 – соответственно общий объем и средний радиус частиц исходной смеси;

$\theta = (V - V_0) / V$ – пористость.

Дифференцируя выражение (2.53) по объему и подставляя значение производной $\partial S / \partial V$ в уравнении (2.52), найдем связь капиллярного давления с пористостью:

$$P = 3\sigma(1 - \theta)^2 / \bar{r}_0. \quad (2.54)$$

Уплотнение пористой структуры под действием давления всестороннего сжатия описывается [217] коэффициентом объемной (ζ) и сдвиговой (η) вязкости. Первый, характеризуя способность тела течь в область пор, обращается в бесконечность при стремлении пористости к нулю. Второй определяет сопротивление сдвигу слоев сплошной части спекаемого тела одного относительно другого. Взаимосвязь величин ζ и η для суспензий твердых частиц и пор в несжимаемой среде задается соотношением [217]

$$\zeta = 4\eta(1 - \theta) / 3\theta. \quad (2.55)$$

Расчет сдвиговой вязкости предполагает знание геометрии уплотняющейся системы вещество–пустота. Для ее выбора следует учесть, что к моменту появления расплава каркас тела, спекаемого из железорудного порошка, частично сформирован [212]. На этой стадии структура может быть смоделирована совокупностью элементарных

ячеек (рис. 2.8), имеющих вид тетракаэдрона Кельвина [200]. Ребра многогранника являются осями цилиндрических пор, а грани – спекаемыми зернами, которые соприкасаются между собой при соединении ячеек. Появление небольшого количества жидкости, растекающейся по границам соприкасающихся твердых частиц и поверхности пор, по-видимому, не изменяет в начальные промежутки времени объемную конфигурацию структуры. В этом случае пористость можно выразить формулой

$$\theta = \bar{R}^2 / \bar{R}_0^2, \quad (2.56)$$

где \bar{R} – радиус поры;

\bar{R}_0 – радиус цилиндра, в центре которого расположена пора, а на периферии – твердожидкая масса перемещающегося материала.

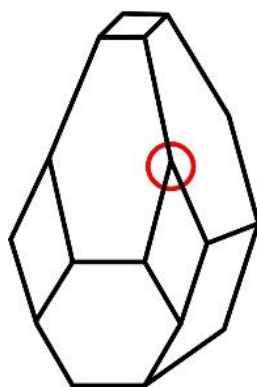


Рис. 2.8. Тетракаэдрон Кельвина

Величина \bar{R}_0 определяется приравниванием объема соответствующего цилиндра объему вещества и пустоты, приходящегося на одну пору в тетракаэдроне:

$$\bar{R}_0^2 = 8\sqrt{2}l^2/12\pi, \quad (2.57)$$

где l – средняя длина поры.

Подставляя значение \bar{R}_0 из формулы (2.57) в соотношение (2.56), получаем связь пористости с параметрами единичной поры:

$$\theta = \frac{3\pi\sqrt{2}}{4} \frac{\bar{R}^2}{l^2}. \quad (2.58)$$

При движении суспензии твердых частиц в расплаве в область пор сила сопротивления вязкого течения, приходящаяся на одну частицу, определяется следующим образом [218]:

$$F^0 = 6\pi\bar{r}_0\eta_\varepsilon V_\varepsilon(1 + \varepsilon^{1/3}), \quad (2.59)$$

где V_ε – скорость перемещения вязкой среды;

η_ε – эффективная вязкость суспензии, зависящая от соотношения объемов твердой и жидкой фаз ε :

$$\eta_\varepsilon = \eta_{\text{ж}} \exp \left[\frac{5\varepsilon}{3(1-\varepsilon)} \right],$$

где $\eta_{\text{ж}}$ – вязкость чистой жидкости.

Выделяя элементарный слой объемом $2\pi r l dr$, выбранный вблизи произвольной цилиндрической поверхности внутри перемещающейся массы, и определяя число частиц в нем как отношение объема слоя, занятого твердыми частицами, к объему сферической частицы, с учетом равенства (2.59) запишем силу вязкого трения dF (при этом скорость перемещения вязкой среды определится как производная от радиуса цилиндрической поверхности r по времени):

$$dF = k_0 \frac{dr}{dt} r dr, \quad (2.60)$$

$$k_0 = 9\pi l \eta_\varepsilon (1 + \varepsilon^{1/3}) \varepsilon / \bar{r}_0^2. \quad (2.61)$$

Из условия несжимаемости вязкой среды, затекающей в пору, имеем

$$2\pi l r dr = 2\pi l R dR,$$

или

$$\frac{dr}{dt} = \frac{R}{r} \frac{dR}{dt}. \quad (2.62)$$

Суммарная сила сопротивления вязкому течению для цилиндрического слоя толщиной $R_0 - R$ при заданном радиусе поры определится интегрированием соотношения (2.60) с учетом равенства (2.62)

$$F = k_0 \int_R^{R_0} R \frac{dR}{dt} dr = k_0 R \frac{dR}{dt} (R_0 - R).$$

Учитывая соотношение (2.58), свяжем силу сопротивления F с пористостью образца:

$$F = k_0 R \frac{dR}{dt} l \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} (1 - \theta^{1/2}). \quad (2.63)$$

Имея выражение для силы сопротивления F , можно определить коэффициент сдвиговой вязкости, равный силе, необходимой для перемещения одного слоя вязкой среды относительно другого на единицу длины при единичной скорости:

$$\eta = F' \left(R \frac{dR}{dt} \right)^{-1}. \quad (2.64)$$

В условиях стационарного течения движущая сила F' равна силе сопротивления F . Тогда, подставляя в выражение (2.64) соотношение (2.63), получаем

$$\eta = \eta_0(1 - \theta^{1/2})'; \quad (2.65)$$

$$\eta_0 = 8,5\eta_\varepsilon l^2 \varepsilon (1 + \varepsilon^{1/3}) / \bar{r}_0^2. \quad (2.66)$$

Подставляя соотношения (2.54), (2.55), (2.65), (2.66) в основное дифференциальное уравнение течения (2.51) и учитывая, что

$$dV/V = d\theta/(1 - \theta),$$

после разделения переменных и интегрирования в пределах от θ_0 до θ получаем кинетическое уравнение уплотнения вида

$$\Phi(\theta) = \Phi(\theta_0) \exp(-kt), \quad (2.67)$$

где

$$\Phi(\theta) = \theta^{1/2} \exp \left[\frac{1}{2(1+\theta^{1/2})} \right] [(1 - \theta)^{1/4} (1 + \theta^{1/2})^{1/2}]^{-1}, \quad (2.68)$$

$$k = 0,1332 \frac{\sigma \bar{r}_0}{\eta_{ж} f(\varepsilon) l^2}, \quad (2.69)$$

$$f(\varepsilon) = \varepsilon (1 + \varepsilon^{1/3}) \exp \left[\frac{5\varepsilon}{3(1-\varepsilon)} \right]. \quad (2.70)$$

Для проверки уравнения (2.67) использованы экспериментальные данные, приведенные в работе [212]. После подстановки в формулу (2.68) значений пористости, рассчитанных из опытных величин усадки при различных значениях времени t , определена взаимосвязь пористости со временем $\ln \Phi(\theta) - t$ (рис. 2.9). Линейная зависимость, вытекающая из соотношения (2.67), строго соблюдается при $t > 6-8$ мин. В случае выдержки 6–8 мин имеют место частичная гетерогенизация расплава и соответствующее увеличение его вязкости за счет выпадения кристаллов магнетита. Изменение коэффициента k в уравнении (2.69) приводит к излому на зависимостях $\ln \Phi(\theta) - t$ (рис. 2.9). В интервале $10 < t < 60$ мин наклон кривых не меняется. Это связано с тем, что дальнейшее уменьшение количества жидкости за счет кристаллизации магнетита [219] компенсируется ее увеличением в ходе диссоциации гематита, которая приводит к росту содержания монооксида железа и появлению легкоплавких эвтектик [220].

Подставляя в формулу (2.69) величину тангенса угла наклона прямых $\ln \Phi(\theta) - t$ при $t > 10$ мин, можно вычислить, что доля твердых частиц в смеси с расплавом (~82–85 %) близка к результатам определений по микрофотографиям (82–88 %) [212]. При расчете значений ε по формулам (2.69), (2.70) приняты следующие значения ве-

личин: $\sigma = 500 \text{ МДж/м}^2$, $\eta = 3,0 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\bar{r}_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ [221], $l = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. В образцах с предварительным окислением, содержащих меньшее количество FeO, в соответствии с диаграммами состояния CaO–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ [222] расчетная доля расплава на 2–3 % ниже, чем при быстром нагреве.

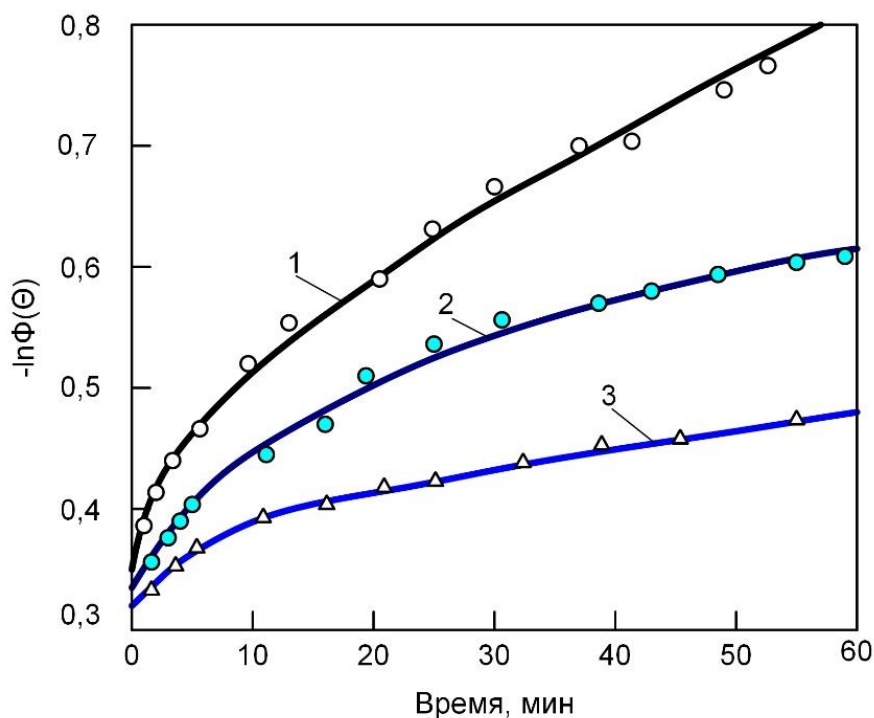


Рис. 2.9. Изменение со временем параметра $\ln\Phi(\theta)$ для брикетов из качканарского концентрата, обожженных при 1350 (1, 2) и 1375 °С (3) с предварительной выдержкой (2, 3) и без нее (1)

Таким образом, уравнения (2.67)–(2.70) соответствуют экспериментальным данным по жидкофазному спеканию железорудных полидисперсных порошков. Указанные соотношения могут быть также использованы для ориентировочного количественного расчета степени уплотнения окускованных образцов при известных физико-химических параметрах расплава, гранулометрическом составе порошка и количестве жидкости.

2.4. Расчет вязкости кальциево-железисто-силикатных систем с использованием полимерной модели

К числу важнейших свойств расплава, определяющих его влияние на формирование железорудных материалов при их окусковании, относятся вязкость и поверхностное натяжение. В большинстве случаев, особенно для многокомпонентных кальциево-железисто-силикатных систем, эти параметры не определены. Ниже предпринята попытка разработки метода расчета вязкости силикатных расплавов на основе полимерной модели Мэссона-Есина.

Гипотеза о существовании кремнекислородных анионов различной сложности в силикатных расплавах была высказана еще в 1946 г. [223], а позднее в работах [220, 224, 225]. Однако эта гипотеза носила, в основном, качественный характер и не позволяла рассчитывать концентрацию каждого вида анионов, определять среднюю величину комплексов и прогнозировать влияние этого комплекса частиц на свойства расплава.

Первоначально теория полимеров была применима к бинарным системам $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ с мольной долей кремнезема (N_{SiO_2}) не выше 0,5 и учитывала лишь линейные неразветвленные цепи [226, 227]. Следующим этапом в развитии теории явился учет не только линейных, но и разветвленных цепей [228, 229] с распространением количественной теории [221] на весь диапазон содержаний кремнезема, т. е. для $0 \leq N_{\text{SiO}_2} \leq 1$. Но так как все предлагаемые методы имели ряд недостатков при вычислении анионов по размерам, то в работе [172] была предложена упрощенная полимерная модель без учета изомеризации. Необходимо отметить, что в перечисленных выше работах [172, 221, 227–229] сопоставление расчетов с экспериментом производилось главным образом на основе определения активностей компонентов расплава, поэтому в работе [230] сделана попытка применения полимерной модели для расчета структурно-чувствительных свойств расплава, в частности вязкости и поверхностного натяжения.

Известно [193], что вязкость силикатных расплавов определяется в основном размером, структурой и продолжительностью жизни кремнекислородных анионов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ и отчасти микрогруппировок $\equiv \text{Si}^{4z+} - \text{O} - \text{Me}^{n+} - \text{O} - (\text{Si}_x\text{O}_y^{z-} - \text{Me}^{n+} - \text{Si}_x\text{O}_y^{z-}), \text{O}^{2-} - \text{Me}^{n+} - \text{O}^{2-}$ и т. д. Строение кремнекислородных анионов микрогруппировок, а следовательно, и вязкость в сильной степени зависят от состава расплава и температуры.

Взаимосвязь вязкости η оксидных расплавов с температурой T в узком температурном интервале описывается известным уравнением

$$\eta = A \exp[E_\eta / (RT)], \quad (2.71)$$

в котором R – молярная газовая постоянная.

Для математического описания энергии активации вязкого течения расплава (E_η) сделаем следующие допущения: вероятность разрыва любой связи в расплаве определяется только долей связи; вклад энтропии активации (S_η^*) в величину E_η мал [193]; энергия взаимодействия $\text{Me}^{\text{zx}+} - \text{O}^{2\text{x}-}$ принята за величину энергии, необходимой для разрыва связи $\text{Me} - \text{O}$ (Me – это Ca, Mg, Fe, Si и другие металлы), поскольку последняя обладает ионным характером [193].

При вязком течении полимера происходит согласованное перемещение всех частей, составляющих сложную молекулу [231]. Доля завершенных переходов комплексов из одного состояния равновесия в другое зависит от степени связанности друг с другом отдельных ее частей.

Допустим, что в величину E_η вносят вклад искажения (в предельном случае – разрыв) трех форм связей: $\text{Me}^{2+} - \text{O}^{2-}$ (форма E_1); $\text{Me}^{2+} - \text{O}^-$ (форма E_1') и $\text{SiO} - \text{O}$ (форма E_2). Тогда можно записать, что

$$E_\eta = E_1 N_{\text{O}^{2-}} + E_1' N_{\text{O}^-} + E_2 N_{\text{O}^\circ}. \quad (2.72)$$

Здесь E_1, E_1', E_2 – энергии разрыва связей «свободных», а также концевых атомов кислорода с катионами и связей $\text{Si} - \text{O}$ в кремнекислородных анионах; $N_{\text{O}^{2-}}$ – анионная доля «свободных» ионов кислорода, N_{O^-} – доля связей катионов-модификаторов с концевыми атомами кислорода кремнекислородных анионов (O^-); N_{O° – доля связей $\text{Si} - \text{O}^\circ$; $\alpha = m_{\text{Me}_1}^{n+} / m_{\text{Me}_2}^{n+}$ – коэффициент устойчивости кремнекислородных анионов, равный отношению обобщенных моментов катионов; $m_{\text{Me}_i}^{n+} = ne/z$.

Коэффициент α показывает относительную деполимеризующую способность данного катиона (оксида) и введен в формулу (2.72) в качестве эмпирического коэффициента.

Возникновение концевых атомов кислорода (O^-) из мостиковых (O°) и свободных (O^{2-}) анионов можно выразить реакцией деполимеризации [175]



Очевидно, что чем больше обобщенный момент катиона, тем сильнее интерионное взаимодействие $Me^{n+} - O^{2-}$. В этом случае константа

$$K = a_{O^{2-}} a_{O^{2-}} / a_{O^{2-}}^2. \quad (2.74)$$

равновесия процесса (2.73), выраженная через активность a соответствующих форм кислорода, достаточно велика и равновесие (2.73) будет сдвинуто вправо. Напротив, в присутствии катионов с малым обобщенным моментом реакция (2.73) смещена влево. Для сопоставления деполимеризующей способности катионов необходимо принять обобщенный момент одного из них в качестве эталонного. В связи с этим рассмотрим рис. 2.10, на котором показана взаимосвязь между вторым ионизационным потенциалом I_2 образования свободного катиона и степенью полимеризации P в орто- мета- и дисиликатах, рассчитанной по формуле [187]

$$P = \frac{1}{2-8K} \left[1 - \frac{1-N_2}{2N_2} - 8K + \sqrt{1 + \frac{1-N_2}{2N_2} \left(\frac{1-N_2}{2N_2} + 16K - 2 \right)} \right]. \quad (2.75)$$

Здесь значения константы K равновесия реакции полимеризации (2.73) заимствованы из работы [187]; N_2 – мольная доля SiO_2 .

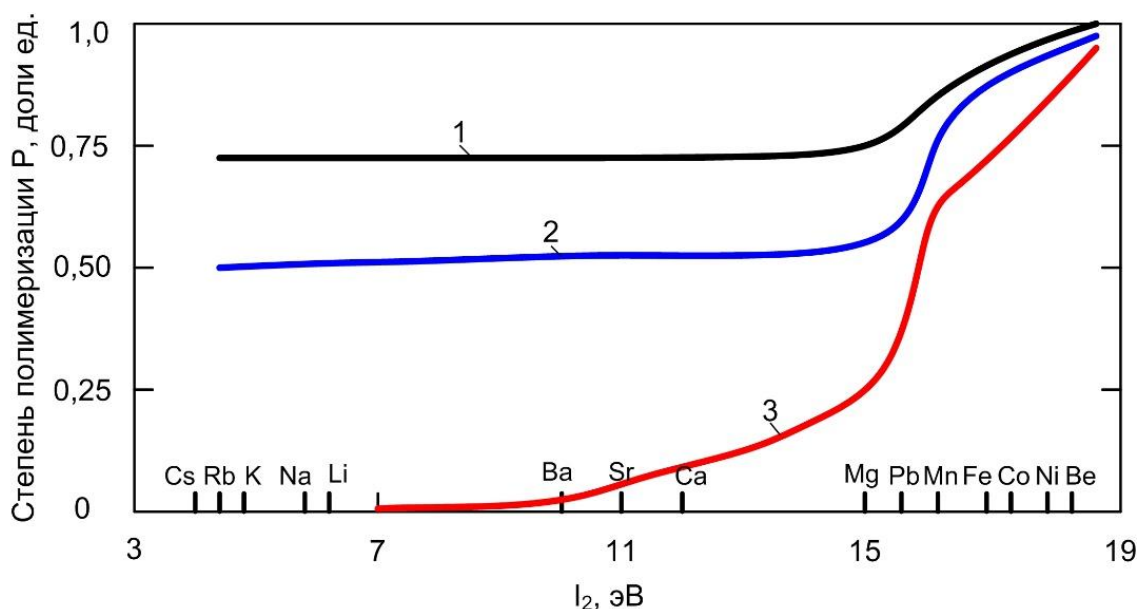


Рис. 2.10. Зависимость степени полимеризации от второго ионизационного потенциала образования свободного катиона для ди- (1), мета- (2) и ортосиликатных (3) составов систем $Me - SiO_2$

Наибольший интерес представляет на рис. 2.10 кривая 2, характеризующая зависимость $P = f(I_2)$ для расплавов ортосиликатного состава. Из ее хода следует, что при потенциалах ионизации атомов металла меньше 10 эВ полимеризация кремнекислородных атомов стремится к нулю, т. е. в расплаве могут существовать в основном простейшие анионы типа SiO_4^{4-} и $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Возможно, это присуще ортосиликатам щелочных металлов. При $I_2 > 10$ эВ степень полимеризации возрастает и стремится к единице при $I_2 = 18$ эВ. Отсюда следует, что любой оксид, в который входит катион металла, образующийся в свободном состоянии с потенциалом ионизации больше 18 эВ, будет слабо разрушать структуру расплавленного кремнезема. Из группы оксидов щелочноземельных металлов таковым является BeO . Это позволяет обобщенный момент катиона бериллия принять в качестве эталона. Тогда величина α будет равна отношению обобщенного момента $m_{\text{Be}^{2+}}$ катиона бериллия к обобщенному моменту $m_{\text{Me}^{2+}}$ соответствующего катиона Me_i^{2+} .

Чтобы воспользоваться уравнением (2.72) для оценки величины E_η , необходимы еще сведения о значениях $N_{\text{O}^{2-}}, N_{\text{O}^-}, N_{\text{O}^\circ}$. В двойном расплаве, состоящем из n_1 молей MeO и n_2 молей SiO_2 , ионы кислорода, вносимые оксидом MeO в количестве $n_{\text{O}^{2-}}$ молей, остаются в свободном состоянии, а вносимые в количестве n'_1 молей идут на образование кремнекислородных анионов, т. е.

$$n_1 = n_{\text{O}^{2-}} + n'_1 \quad (2.76)$$

Из стехиометрии процесса (2.73) имеем, что $n'_1 = n_{\text{O}^-}/2$. Подставляя эту величину в уравнение (2.76), получим

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_{\text{O}^{2-}} + n_{\text{O}^-}/2, \\ N'_1 &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_{\text{O}^{2-}} + n_{\text{O}^-}/2}{n_1 + n_2}. \end{aligned} \right\} \quad (2.77)$$

В свою очередь в силикатном расплаве число связей кремния с кислородом равно $4n_2$ моля, при этом на каждый мостиковый кислород приходится по две, а на концевой – по одной связи. Поэтому имеем

$$\left. \begin{aligned} 4n_2 &= 2n_{\text{O}^\circ} + n_{\text{O}^-}, \\ 4N_2 &= \frac{4n_2}{n_1 + n_2} = \frac{2n_{\text{O}^\circ} + n_{\text{O}^-}}{n_1 + n_2}. \end{aligned} \right\} \quad (2.78)$$

Число мостиковых атомов кислорода можно найти из выражения

$$P = n_{\text{O}^\circ}/(2n_2). \quad (2.79)$$

Здесь степень полимеризации P определена [187] как отношение числа мостиковых атомов кислорода, входящих во все кремнекислородные комплексы, к максимально возможному их значению. С учетом соотношений (2.77)–(2.79) мольные доли свободного, концевых и мостикового кислорода будут определяться уравнениями:

$$N_{O^{2-}} = \frac{n_{O^{2-}}}{n_{O^{2-}} + n_{O^-} + n_{O^\circ}} = \frac{1 - 3N_2 + 2N_2P}{1 + N_2}; \quad (2.80)$$

$$N_{O^-} = \frac{n_{O^-}}{n_{O^{2-}} + n_{O^-} + n_{O^\circ}} = \frac{4N_2(1-P)}{1 + N_2}; \quad (2.81)$$

$$N_{O^\circ} = \frac{n_{O^\circ}}{n_{O^{2-}} + n_{O^-} + n_{O^\circ}} = \frac{2N_2P}{1 + N_2}. \quad (2.82)$$

Подставив выражения (2.80)–(2.82) в формулу (2.72) получим

$$E_\eta = E_1 \frac{1 - 3N_2 + 2N_2P}{1 + N_2} + E' \frac{4N_2(1-P)}{1 + N_2} + E_2 \left(\frac{2N_2P}{1 + N_2} \right)^\alpha. \quad (2.83)$$

Отсюда при $N_2 = 1$ (при $P = 1$) энергия активации вязкого течения определится величиной энергии разрыва связи $Si - O$. Действительно, по данным работы [232], в интервале температур 1900–2480 К значение E_η жидкого кремнезема равно 514 кДж/моль. Эта величина близка к энергии связи $E_2 = 480$ кДж/моль, что подтверждает приближительное равенство $E_\eta \approx E_2$. В случае $N_2 = 0$ энергия активации вязкого течения равна энергии разрыва связей $Me^{n+} - O^{2-}$ чистых оксидов – модификаторов. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о величинах энергии связи $Me^{n+} - O^{2-}$ расплавленных оксидов, что лишает возможности установить истинное соотношение между E_η и E_1 . Сопоставление же E_η с E_1 твердых оксидов, как и следовало ожидать, ведет к неравенству $E_\eta < E_1$. Например, для расплава вюстита $E_\eta = 130$ кДж/моль [233], тогда как для твердого вюстита $E_1 = 163$ кДж/моль. Однако при плавлении оксидов – деполимеризаторов энергия связи E_1 обычно уменьшается и естественно приближается к E_η .

Если учесть влияние природы катиона оксида – деполимеризатора на равновесие реакции (2.73), то уравнение (2.83) в некоторых случаях можно упростить. В частности, для силикатов щелочноземельных металлов константа равновесия реакции (2.73), по данным работы [178], близка к нулю. Это означает, что должна быть малой и концентрация свободных ионов O^{2-} для расплавов с $N_2 \geq 0,33$. В связи с этим в формуле (2.72), а, следовательно, и в выражении (2.83) первое слагаемое можно принять равным нулю.

Тогда получим

$$E_{\eta} = E'_1 \frac{4N_2(1-P)}{1+N_2} + E_2 \left(\frac{2N_2P}{1+N_2} \right)^{\alpha}. \quad (2.84)$$

Кроме того, при $K = 0$ из формулы (2.75) найдем

$$N_2 = \frac{1}{3-2P}. \quad (2.85)$$

Совместное решение выражений (2.84) и (2.85) приводит к уравнению вида

$$E_{\eta} = 2E'_1 \frac{1-P}{2-P} + E_2 \left(\frac{P}{2-P} \right)^{\alpha}. \quad (2.86)$$

Наконец, при $P = 0$ формула (2.83) принимает вид

$$E_{\eta} = E_1 \frac{1-3N_2}{1+N_2} + E'_1 \frac{4N_2}{1+N_2}. \quad (2.87)$$

Этот случай соответствует расплавам типа $\text{MeO} - \text{Me}_2\text{SiO}_4$. Например, энергия активации вязкого течения ортосиликата кальция по расчету равна 113 кДж/моль, а полученная экстраполяцией опытных данных [234] – 107 кДж/моль.

Для количественной проверки соотношения (2.87), а также формул (2.83), (2.84) необходимые параметры заимствованы из работ [235, 236] (табл. 2.8).

Результаты расчета значения E_{η} всюду удовлетворительно согласуются с опытными данными, как это видно из рис. 2.11, где сопоставлены расчетные (по уравнению (2.83)) и опытные значения E_{η} для силикатов кальция и железа.

Таблица 2.8

Ряд величин, необходимых для вычисления E_{η}
по уравнениям (2.83) и (2.84)

Элемент	Обобщенный момент ионов $m \cdot 10^1$, кл/м [236]	Энергия связи Me–O (E_i), кДж/моль [235]	Энергия связи Me–O' (E'_i), кДж/моль [235]	α
Ba	2,3	121	100	4,5
Sr	2,7	125	104	3,8
Ca	3,2	134	113	3,3
Mg	4,3	167	138	2,4
Mn	3,9	150	125	2,7
Fe	4,0	163	136	2,6
Be	10,3	263	–	1,0
Si	15,7	480	–	–

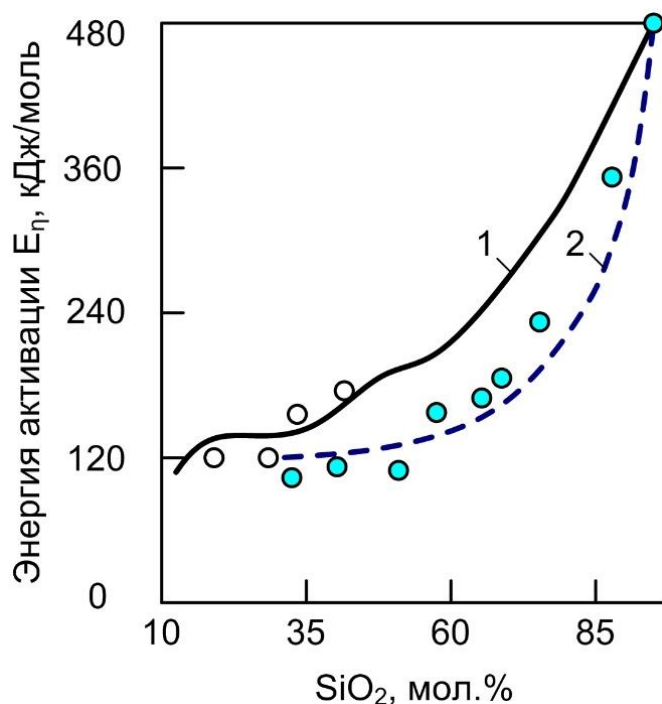


Рис. 2.11. Концентрационные зависимости энергии активации для расплавов FeO – SiO₂(1) и CaO – SiO₂(2): точки – опытные значения [189, 238]; линии – расчетные значения

Для них рассчитанные величины E_η на 5–10 % отличаются от экспериментальных. Это расхождение не превышает точности эксперимента и обусловлено в основном тем, что в расчетах использовали энергии связи, присущие твердым соединениям.

Наличие характерных перегибов на кривых $E_\eta - N_{\text{SiO}_2}$ связано со структурными изменениями в расплавах. Для системы CaO – SiO₂ резкое изменение E_η происходит при 50 % (мол.) SiO₂, что обусловлено появлением в расплаве наряду с мелкими анионами типа $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ большого количества сложных анионов $\text{Si}_i\text{O}_{3i+1-c}^{2(i+1-c)-}$ (здесь $c > 1$), как следует из работы [179]. Значит, интенсивный рост энергии активации вязкого течения расплавов с $N_{\text{SiO}_2} > 0,5$ связан главным образом с разрывом связей Si – O – Si. Для системы FeO – SiO₂ перегибы на кривой $E_\eta - N_{\text{SiO}_2}$ наблюдаются при 35 и 50 % (мол.) SiO₂. Вероятно, в расплавах с содержанием кремнезема менее 35 % энергия активации вязкого течения представляет собой энергию, необходимую для разрыва связей $\text{FeO}^{2+} - \text{O}^{2-}$, тогда как в расплавах, содержащих более 50 % (мол.) SiO₂, она определяется разрывом связей Si – O – Si в сложных кремнекислородных комплексах. Большая величина E_η си-

стемы FeO – SiO₂ по сравнению с системой CaO – SiO₂ во всем диапазоне концентраций обусловлена преобладанием у первой при всех составах сложных кремнекислородных анионов.

Выполнение соотношения (2.83) позволяет связать вязкость расплава со степенью полимеризации и содержанием кремнезема. Действительно, из выражений (2.71) и (2.83) имеем

$$\ln \eta = \ln A + \frac{1}{RT} \left[E_1 \frac{2N_2P - 3N_2 + 1}{N_2 + 1} + E'_1 \frac{4N_2 - 4N_2P}{N_2 + 1} + E_2 \left(\frac{2N_2P}{N_2 + 1} \right)^\alpha \right]. \quad (2.88)$$

Для силикатов в выражении (2.88) заранее неизвестно значение числа A [237]. Однако поскольку величина его мало изменяется с составом расплава [238], то для двойных систем предэкспоненциальный множитель можно представить, например, в виде логарифмической функции.

$$\ln A = N_1 \ln A_1 + N_2 \ln A_2, \quad (2.89)$$

где A_1 и A_2 – параметры в уравнении (2.71) соответствующие жидким оксидам SiO₂ и MeO. Следует подчеркнуть, что величина A , рассчитанная по уравнению (2.89), неплохо согласуется с данными, полученными в работе [189] (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Значения параметра A для расплавов CaO – SiO₂ и FeO – SiO₂

CaO – SiO ₂			FeO – SiO ₂	
SiO ₂ , % (мол.)	$A \cdot 10^7$, Па·с (2.89)	$A \cdot 10^7$, Па·с [189]	SiO ₂ , % (мол.)	$A \cdot 10^7$, Па·с (2.89)
100	1	1	100	1
90	6	–	90	5
80	45	–	80	15
70	273	220	70	61
60	1827	1440	60	608
50	4000	3200	50	907
40	6000	4800	40	1200
30	8000	–	30	5000
–	–	–	20	8000
–	–	–	10	9000

Совместное решение уравнений (2.88) и (2.89) позволяет определить вязкость расплавов, не прибегая к опытным данным, за исключением данных об A_1 , A_2 [189] и K . В качестве примера это сделано для систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{SiO}_2$. Для них кривые $\ln \eta - N_{\text{SiO}_2}$, рассчитанные по уравнению (2.88), достаточно хорошо передают опытные данные (рис. 2.12).

Таким образом, полученное на основе полимерной модели уравнение позволяет описать изменение вязкости силикатных расплавов с их составом.

Используя разработанный метод, попытались применить его для расчета вязкости кальциево-силикатной системы вида $\text{CaO} - \text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$, содержащей оксиды железа переменной валентности.

Эта система составляет основу нерудных составляющих окиско-ванных продуктов. В настоящее время экспериментальные данные по свойствам этой системы малочисленны. При расчете вязкости такой системы используем подход, изложенный выше для бинарных систем.

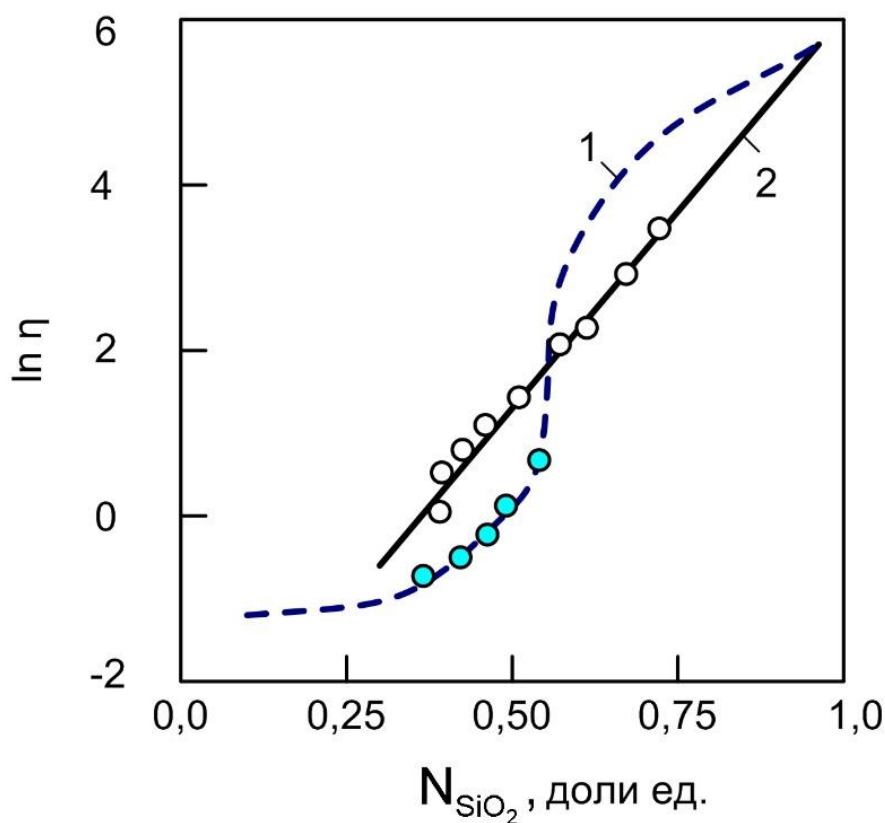


Рис. 2.12. Зависимости вязкости расплавов $\text{MnO} - \text{SiO}_2(1)$ и $\text{CaO} - \text{SiO}_2(2)$ от состава: точки – опытные значения [189, 238]; линии – расчетные значения

Эта система составляет основу нерудных составляющих окискованных продуктов. В настоящее время экспериментальные данные по свойствам этой системы малочисленны. При расчете вязкости такой системы используем подход, изложенный выше для бинарных систем.

Принимая во внимание амфотерный характер оксида Fe_2O_3 , введем два следующих показателя: отношение $\text{MeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и основность жидкого шлака (MeO/SiO_2). В зависимости от величины $\text{MeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ оксид железа Fe_2O_3 будет вести себя или как сеткообразователь, или как модификатор. Исходя из стехиометрических соображений и данных работ [239, 220] отношение $\text{MeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в первом случае должно быть больше 1,5, а во втором – меньше этой величины. Рассмотрим три основных возможных случая: первый, когда $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$, $\text{MeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1,5$; второй, когда $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1$, $\text{MeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1,5$ и третий, когда $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$, $\text{MeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1,5$ (суммарное содержание оксидов железа FeO и Fe_2O_3 не выше 25 % (мол.)). Учитывая, что при указанных содержаниях оксидов железа в системе $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ не наблюдается тройных соединений [222], ее в первом приближении можно рассматривать для каждого из вышеуказанных случаев как сочетание двух бинарных систем: для первого случая $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$; для второго случая $\text{CaO} - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, $\text{FeO} - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ и для третьего случая $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Выбор этих систем заключается в следующем. Во-первых, из рассмотрения сразу исключаются пары $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{CaO}$, поскольку оксид железа Fe_2O_3 не образует каких-либо силикатов [222] (константа полимеризации K стремится к бесконечности), а взаимодействие оксидов CaO и FeO не полимеризует расплав. Во-вторых, учитывается координационное состояние Fe^{3+} . В-третьих, берется во внимание способность данного катиона к деполимеризации сетки SiO_2 . Предпочтение отдается системе с меньшим значением константы полимеризации. Например, выбор систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (третий случай) обусловлен тем, что величины K для них (примерно равные 10^{-3} и 10^{-10} соответственно) ниже таких значений для систем $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (приблизительно 10^{-2}) и $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ (примерно единица). Тогда для расчета энергии вязкого течения используем формулу (2.72) в виде

$$E_{\eta} = \sum_{i=1}^2 E_{i1} N_{io^{2-}} + \sum_{i=1}^2 E'_{i1} N_{io^{-}} + E_2 N_{00}^{\alpha}, \quad (2.90)$$

где каждое слагаемое двух сумм соответствует данной бинарной системе.

Величину \bar{k} в каждом случае рассчитывали как для трехкомпонентной системы, представленной двумя бинарными [240]

$$\ln \bar{k} = N_1 \ln k_1 + N_2 \ln k_2, \quad (2.91)$$

где N_1, N_2 – мольные доли оксидов-модификаторов;

k_1, k_2 – константы полимеризации бинарных систем $\text{Me}_n\text{O}_m - \text{SiO}_2$.

Величину \bar{P} определяем по формуле (2.75) с учетом параметра \bar{k} . Для вычисления E_η , кроме данных, заимствованных из работ [235, 236] и приведенных выше, использованы еще величины $E_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}} = 210 \text{ кДж/моль}$ и $E_{\text{Fe}^{3+}-\text{O}^-} = 177 \text{ кДж/моль}$ [241]. Энергия вязкого течения в данном случае рассчитывается по уравнению (2.83) с учетом выражения (2.90), поскольку соотношения (2.80)–(2.82) справедливы и для тройных расплавов. Расчетная формула имеет вид

$$E_\eta = E_{\text{Me}_I\text{O}} \frac{1 - 3N_2 + 2\bar{P}}{1 + N_2} + E_{\text{Me}_{II}\text{O}} \frac{1 - 3N_2 + 2\bar{P}}{1 + N_2} + \\ + (E_{\text{Me}_I-\text{O}^-} + E_{\text{Me}_{II}-\text{O}^-}) \frac{4N_2(1-\bar{P})}{1+N_2} + E_{\text{Si}-\text{O}} \left(\frac{2N_2\bar{P}}{1+N_2} \right)^\alpha. \quad (2.92)$$

Ниже приведены данные вычисления E_η (табл. 2.10) в сопоставлении с немногочисленными опытными значениями этой величины, приведенными в работе [242]. Результаты расчета E_η удовлетворительно согласуются с опытными данными (относительная погрешность $\pm 10\%$). Этот факт подтверждает правомерность принятой в работе [230] модели, позволяющей оценивать вязкость соответствующих расплавов, как это видно из табл. 2.11.

Таблица 2.10

Сопоставление расчетных и опытных [242] значений энергии активации вязкого течения

Вид системы	$\Sigma \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, % (мол.)	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	Энергия активации вязкого течения E_η , кДж/моль	
				опыт [242]	расчет
CaO–Fe ₂ O ₃ – –SiO ₂	10	1,2	0,00	83,7	75,3
	20	1,2	0,00	60,3	54,3
CaO–FeO– –Fe ₂ O ₃ –SiO ₂	17	0,5	0,72	157,4	173,1
	17	0,7	0,79	123,9	136,3
	17	1,0	0,79	144,4	130,3
	17	1,2	0,74	54,8	50,3

Таблица 2.11

Вязкость расплавов системы $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO}) - \text{SiO}_2$

CaO/SiO_2	$\frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	Вязкость $E_\eta \cdot 10^{-1}$, Па·с	
		опыт [242]	расчет
0,5	0,00	—	24,0
	0,25	—	23,0
	0,75	17,5	17,0
	1,00	—	4,0
0,7	0,00	—	20,0
	0,25	2,0	14,0
	0,75	8,0	7,6
	1,00	—	2,4
1,0	0,00	—	16,3
	0,25	—	11,7
	0,75	9,0	7,8
	1,00	1,0	0,6
1,2	0,00	19,7	15,0
	0,25	—	11,1
	0,75	—	6,6
	1,00	0,5	0,2

Характер изменения вязкости железо-кальциево-силикатных расплавов с их основностью (CaO/SiO_2) и степенью окисления ($\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$) позволяет сделать следующие выводы. При данном отношении $\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ с ростом основности расплава вязкость уменьшается. Это обусловлено заменой связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ в жидком шлаке, вносящих основной вклад в вязкое течение при $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$, на сочетания $\text{Si} - \text{O}^-$. Снижение окисленности шлака при данной основности также способствует падению вязкости силикатов (см. приведенные выше данные), что связано [220] с разрушением кремне-железо-кислородных комплексов за счет выхода из их структуры групп типа $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]^-$.

Таким образом, применение полимерной модели дает возможность в первом приближении прогнозировать изменение вязкости гомогенного многокомпонентного расплава, содержащего оксиды железа различной степени окисленности.

С использованием полимерной модели разработан метод расчета вязкости силикатных расплавов, содержащих оксиды железа переменной валентности и играющих важную роль в физико-химических

процессах черной металлургии. Практическая реализация метода осуществлена при расчете вязкости кальциево-силикатной системы, содержащей оксиды железа и являющейся основой нерудных составляющих окускованных продуктов (в частности, железорудных окатышей).

2.5. О шлакообразовании при термической обработке окускованных продуктов

Многочисленные экспериментальные исследования состава шлаковых связей, проведенные на микрорентгеноспектральном анализаторе «Сатеса» MS-46 [208, 243, 244], показали, что в окускованных продуктах из концентратов с высоким содержанием SiO_2 (более 4 %) нерудные составляющие представлены в основном силикатным стеклом и магнезиально-железистым волластонитом. Силикатные связи состоят на 90–95 % из оксидов кальция, кремния и железа. Причем суммарное содержание оксидов железа ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) не превышает 30 мол. % [208]. В окатышах с разным содержанием пустой породы, но с одинаковой основностью ($B = \text{CaO}/\text{SiO}_2$), состав связи практически одинаков. При увеличении основности окатышей увеличивается и основность связи до определенных пределов ($B \approx 1,2$). Эти величины близки между собой [243]. Отметим также, что в зависимости от зоны, в которой находится расплав (гематитовая или магнетитовая), он может содержать ионы как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} за счет растворения гематита или магнетита.

Поскольку процесс шлакообразования в окускованных продуктах из железорудных низкокремнистых концентратов ($\text{SiO}_2 < 4\%$) изучен недостаточно полно [67] в работе [245] ставилось целью провести такое исследование на брикетах из качканарского концентрата состава, мас. %: 62,15Fe; 27,36 FeO; 1,48 CaO; 3,64 SiO_2 ; 2,49 Al_2O_3 ; 2,14 MgO; 0,21 MnO; 2,80 TiO_2 ; 0,56 V_2O_5 ; 0,003 $S_{\text{общ}}$; 0,92 ПМПП.

Для выполнения исследований были приготовлены неофлюсованные брикеты ($B = 0,4$) и несколько партий офлюсованных известняков с основностью в интервале от 0,7 до 4,0. Брикетные прессовали из шихты влажностью 8–9 % при давлении 200 МПа. Скорость нагрева брикетов при обжиге поддерживалась на уровне 100 °С/мин, температура обжига изменялась от 400 до 1400 °С при продолжительности обжига 12 мин.

Для диагностики исходных минералов шихты и их превращений при нагревании до температуры начала появления жидкости применяли дериватографический, фазово-минералогический, микрорентгено-спектральный и ИК-спектроскопический анализы. ИК спектры снимали на приборе UR-20. С этой целью пробы измельчали и прессовали в таблетки с КВч в отношении 1:700 для измерений в области волнового числа $\nu = 400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и 4:700 – в области $700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Дериватографический анализ брикетов проводили на дериватографе ОД-102. Для контроля температуры и съемки дифференциально-термических кривых рабочую термопару вводили в центр брикета.

Спектры исходных шихт разной основности показаны на рис. 2.13 (кривые 1, 6, 11). Там же приведены спектрограммы брикетов после обжига до температур 400, 700, 850 и 1030 °С. В исходной шихте кроме полос $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, характерных для связей металл-кислород (Me-O), наблюдается поглощение в области более высоких волновых чисел, связанное с колебаниями силикатных [246] и карбонатных [247] анионов.

Интенсивность полос 1430 и 885 см^{-1} в необожженных брикетах увеличивается с повышением их основности и уменьшается по ходу обжига, при этом, начиная с температуры 700 °С, эти полосы исчезают совсем. Как показывают результаты дериватографического анализа образцов, в интервале 700–900 °С в брикетах протекает эндотермическая реакция, сопровождающаяся убылью их массы, соответствующей количеству CO_2 в карбонате кальция (рис. 2.14, кривая 1). На основе изложенного можно однозначно связать характерные для карбонатов [247] полосы 1430 и 885 см^{-1} с колебаниями иона CO_3^{2-} в кальците.

В брикетах с основностью 1,3 и 2,0, содержащих значительные количества контактов CaO и Fe_2O_3 при температурах выше 850 °С наблюдается появление слабых полос поглощения $1145\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.13, кривые 9, 10, 14, 15). Аналогичная картина характерна для спектров чистых ферритов кальция (рис. 2.15, кривая 5). О протекании реакции ферритообразования, имеющей экзотермический характер [248] в интервале температур 900–1050 °С, свидетельствует положительный тепловой эффект на кривой ДТА (рис. 2.14, кривая 1). Оптическим микроскопом зафиксировано появление однокальциевого феррита как в кусочках извести, так и на их границе с гематитом, начиная с 900 °С.

Спектры исходных шихт (рис. 2.13, кривые 1, 6 и 11) имеют полосы поглощения 1100 , 807 и 790 см^{-1} , характерные для асимметричных и симметричных колебаний мостиковых связей Si-O-Si в высокополимеризованных силикатных системах [249, 250], и полосы поглощения $900\text{--}1000$ и $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$, характерные для группировок типа Si-O , $\text{O}^- - \text{Si} - \text{O}^-$ [249].

Подобные спектры присущи кремнекислородным соединениям со слоистой и цепочной структурами, в частности пироксену $\text{Ca}(\text{MgFe}^{2+}, \text{Al}) \cdot [(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ (в качканарских рудах он имеет состав, мас. %: 3,63 Fe; 2,73 FeO; 2,16 Fe_2O_3 ; 0,19 TiO_2 ; 0,02 V_2O_5 ; 14,5 MgO; 1,51 Al_2O_3 ; 22,66 CaO; 47,98 SiO_2 ; 0,78 ПМПП), хлориту и серпентину, обнаруженным в концентрате с помощью минералогического анализа.

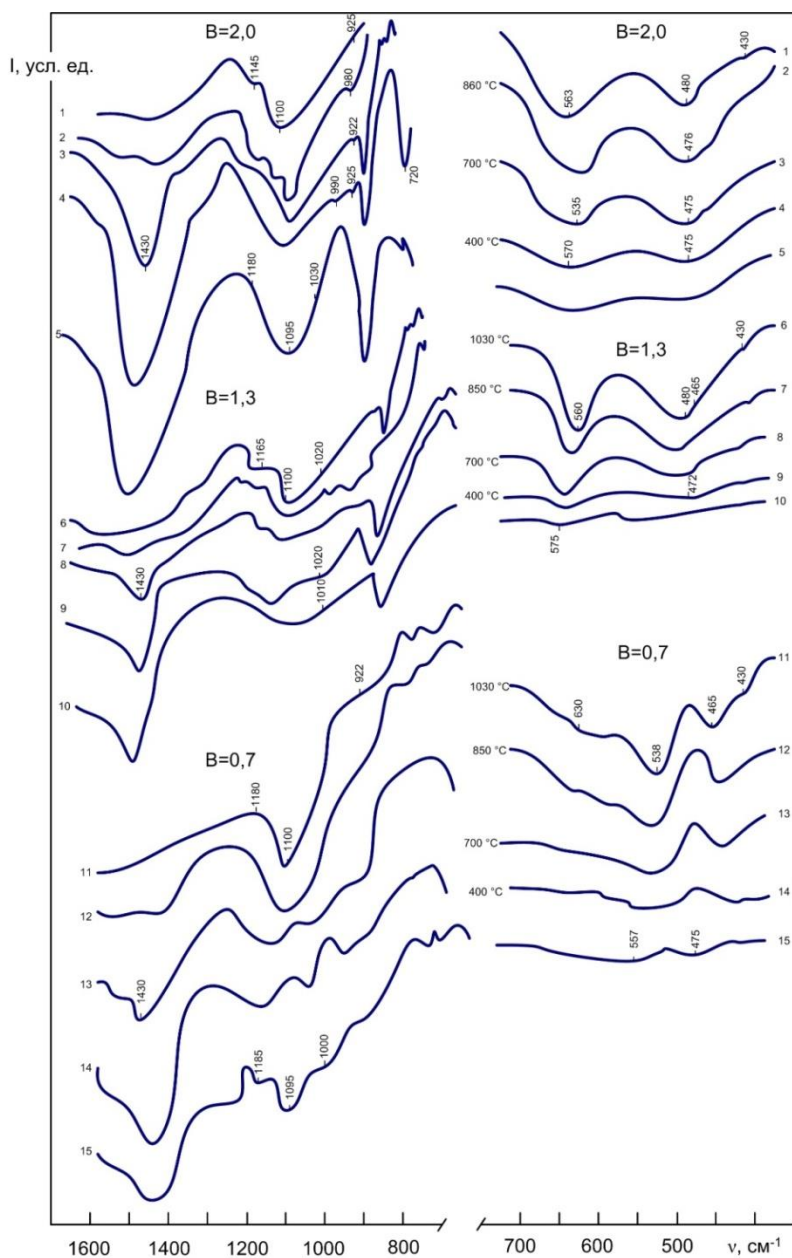


Рис. 2.13. Спектры поглощения исходных шихт (1, 6, 11) и необожженных офлюсованных брикетов разной основности из качканарского концентрата (5, 10, 15), а также этих брикетов после обжига в окислительной среде при температурах 400–1030 °C (2–4, 7–9, 12–14)

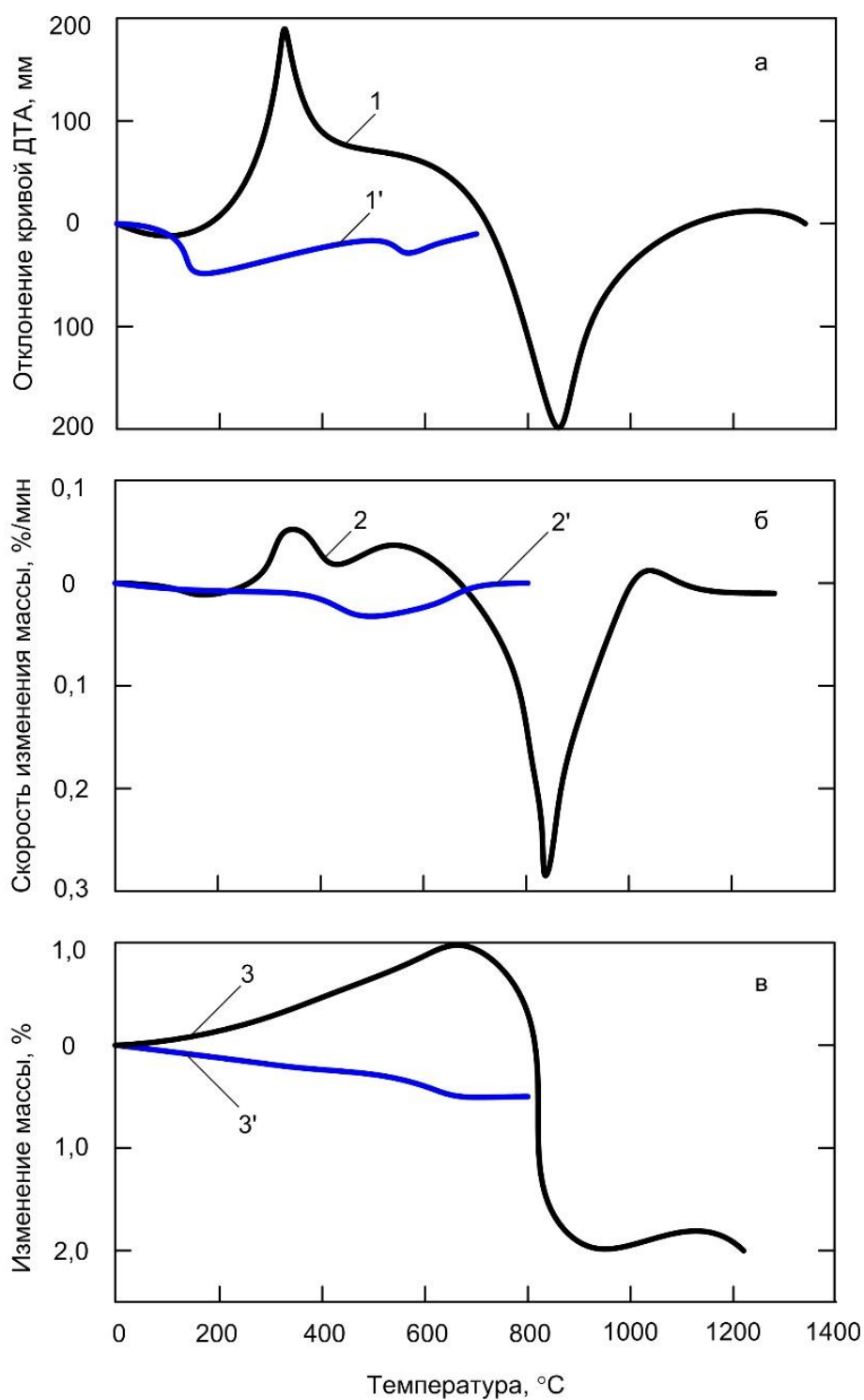


Рис. 2.14. Дериватограммы офлюсованных до $B = 2,0$ (1–3) и неофлюсованных (1'–3') брикетов из качканарского концентрата (нагрев офлюсованных брикетов на воздухе, неофлюсованных – в среде гелия):
 а – кривые ДТА; б и в – соответственно температурные зависимости изменения массы брикета при нагреве и скорости этой величины

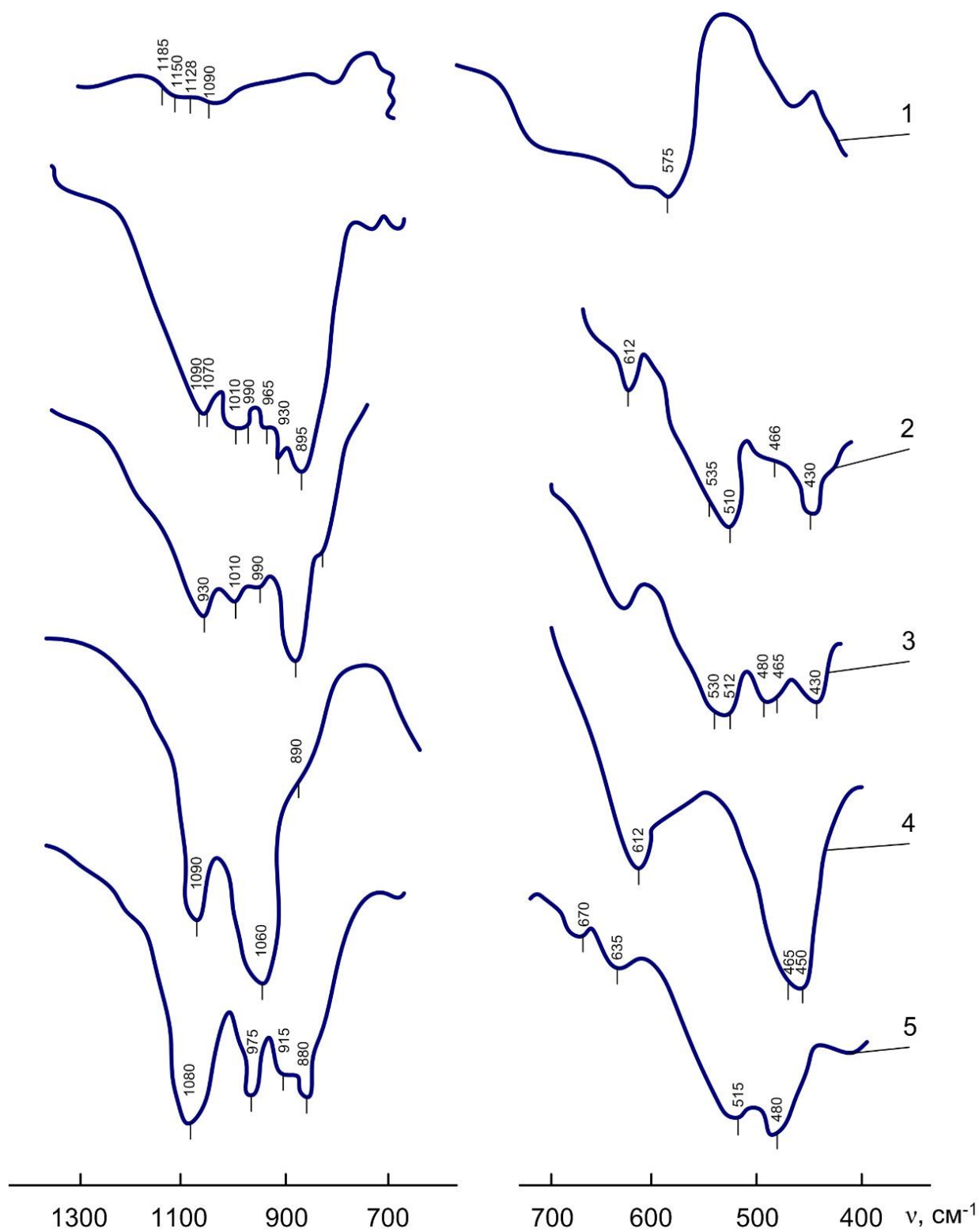


Рис. 2.15. Спектры поглощения минералов:
 1 – однокальцевый феррит ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$); 2 – эквимольная смесь экстанита
 и форстерита; 3 – серпентин после обжига до 1030 °С;
 4 – серпентин; 5 – авгит

Дериватографическими испытаниями (точность определения изменения массы ± 1 мг) в нейтральной атмосфере, исключающей окисление магнетита, удалось выявить два эндотермических эффекта, сопровождаемых убылью массы образца при температурах 570 и 680 °C (рис. 2.14, кривые 1, 2, 3). Последний соответствует дегидратации серпентина $\text{Mg}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ [251]. В области температур 600 °C выделяется структурная влага из магнезиальных хлоритов $\text{Mg}(\text{Al})_3[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ [251].

Начиная с 700 °C интенсивность поглощения полос 960–1000 см^{-1} на спектрах всех брикетов уменьшается, а в районе 900–930 см^{-1} несколько возрастает (рис. 2.13, кривые 3–5; 8–10; 13–15). Это отмечено также при прокаливании чистого серпентина (рис. 2.15, кривые 2, 3). При этом спектр прокаленного серпентина практически идентичен таковому для эквимольной смеси энстатита и форстерита (рис. 2.15, кривая 4). В то же время полоса 1095 см^{-1} смещается в высокочастотную область к 1100 см^{-1} , а интенсивность полос 807 и 790 см^{-1} , отвечающих симметричным колебаниям мостика Si–O–Si в высокополимеризованных соединениях возрастает. Эти изменения указывают на то, что при разложении слоистых силикатов (серпентина и хлорита) образуются как основные (MgSiO_4) и цепочные ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) минералы, так и кварц. Образование последнего в присутствии оксидов железа отмечалось также в работах [252, 253].

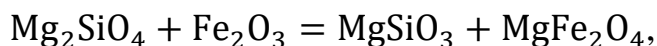
В обожженных при 1030 °C брикетах основностью 2,0 отмечено уширение полосы в области 930 см^{-1} по сравнению с остальными образцами. Это связано с твердофазным образованием некоторого количества силикатов кальция, область поглощения которых совпадает с полосами форстерита и энстатита.

Полученные результаты, а также данные работы [67] позволяют предвидеть в зоне низкотемпературного обжига (1050 °C) существование ряда соединений: титаномagnetита, гематита, авгита, форстерита, энстатита, кварца, извести, ферритов и силикатов кальция. В офлюсованных окатышах однокальциевый феррит содержит примеси Al и Si, и правильнее его называть алюмосиликоферритом кальция.

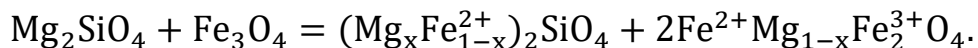
При повышении температуры обжига до 1300 °C возможно локальное образование жидких фаз. Чтобы предсказать состав первичной жидкости и его изменение в ходе изотермической выдержки, необходимо выделить ряд микрообъемов с наиболее вероятным сочетанием взаимно контактирующих фаз. Так, содержание продуктов распада хлорита и серпентина, судя по потерям массы при дегидратации последних (рис. 2.14, кривая 2), не превышает 3,0–3,5 %, а авгита – по данным фазово-минералогического анализа – 5,0 %. Поэтому

в отдельных микрообъемах неофлюсованных брикетов железоксидные минералы взаимодействуют с пироксеном и продуктами распада хлорита и серпентина. В случае офлюсованных шихт следует также выделить возможные контакты ферритов кальция с оксидами железа и перечисленными ранее силикатными минералами.

В окисленной зоне неофлюсованных брикетов микрообъемы, включающие продукты разложения хлорита и серпентина, можно описать на основе диаграммы состояния $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [222]. При температурах ниже 1300°C образование расплава невозможно. Однако, форстерит, взаимодействуя с гематитом по твердофазной реакции



образует магнезиоферрит. В неоокисленной магнетитовой зоне согласно диаграмме состояния системы $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ следует ожидать ряда твердых растворов: магнезиовюститы, шпинелиды и оливины, образование которых можно условно отразить реакцией [222]



В отдельных точках при контакте кремнезема, эстатита, оливина, форстерита и магнезиоферрита при температуре 1255°C возможно появление расплава, содержащего 40 % SiO_2 , 12 % Fe_2O_3 , 41 % FeO и 7 % MgO [222]. Исходя из псевдотройной диаграммы $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [254], после пересчета всех оксидов железа на Fe_2O_3 убеждаемся, что при застывании этого расплава образуется железо-магниево-силикатное стекло.

Авгит образует твердые растворы с Fe_2O_3 в направлении гипотетического силиката Чермака $\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, соответственно обогащаясь железом [222]. При суммарном содержании оксидов железа 20–22 % смесь плавится при температуре 1300°C . Кристаллизация жидкости обеспечивает выпадение оливинов $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$, диоксида и шпинели сложного состава [255].

В связи с кратковременностью обжига твердофазные реакции образования магнезиоферрита, магнезиовюститы, шпинелидов не протекают полностью и заметную часть шлаковой связки составляют минералы, образовавшиеся в ходе нагрева до температуры 1100°C . Об этом свидетельствуют спектры неофлюсованных и слабоофлюсованных брикетов, обожженных при 1300°C (рис. 2.16, кривые 1, 2), с полосами поглощения 1100, 1170, 807, 790 см^{-1} , которые сохранились такими же, как в образцах, нагретых до 1030°C . Тем не менее, разнообразие фазового состава, образование ряда твердых растворов между силикатными минералами и наличие стекол изменяют область полос $850\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, представленную совокупностью неразрешенных полос.

Качественно иная картина фазообразования наблюдается в слабофлюсованных брикетах, обожженных при температурах выше 1350 °С (рис. 2.17, кривые 3, 4). На спектрах этих образцов имеется только одна широкая полоса в диапазоне 800–1000 см⁻¹, что указывает на преимущественное присутствие в структуре стекла [256]. Действительно, при температуре 1350 °С за счет термической диссоциации гематита до магнетита происходит переход двухвалентного железа в расплав, что приводит к резкому повышению его текучести. При этом должны происходить концентрационное выравнивание отдельных микрообъемов расплава в образце и соответственно рост числа контактов шлак–рудное зерно. Это подтверждается и исчезновением из спектра полос 1100, 1170, 807, 790 см⁻¹, соответствующих минералам, образовавшимся при нагреве до 1000 °С.

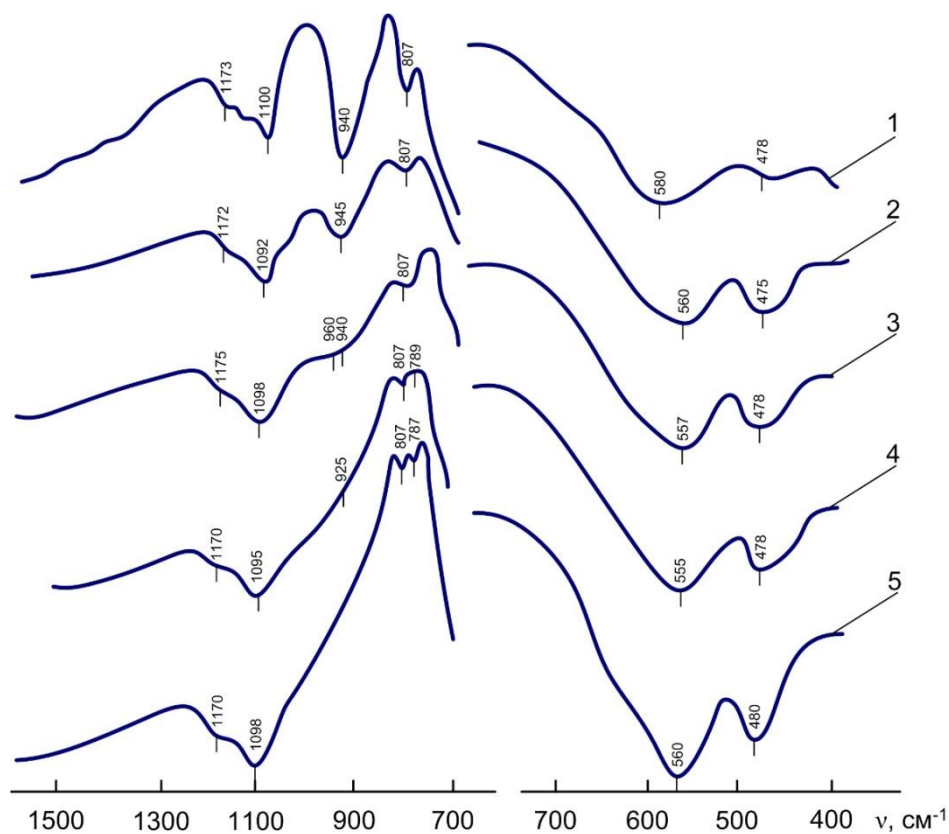


Рис. 2.16. Спектры поглощения обожженных при 1300 °С брикетов из качканарского концентрата с основностью 4,0 (1); 2,0 (2); 1,3 (3); 0,7 (4); 0,4 (5)

Следовательно, в неофлюсованных и слабофлюсованных брикетах, обожженных при 1300 °С, шлаковая связка представлена магнезиоферритом, магнезиовюститом, шпинелидами, оливином, диопси-

дом и магнево-железосиликатным стеклом. Обжиг соответствующих образцов при температуре выше 1350 °С приводит к преимущественному присутствию в их структуре стекла.

Иная картина шлакообразования имеет место в офлюсованных брикетах основностью 1,3 и выше. Существенную долю в них перед началом высокотемпературного обжига составляют ферриты кальция. При температурах 1200–1300 °С они плавятся [257] с образованием жидкости, содержащей около 20–30 % СаО. Растворение в этом расплаве минералов, богатых магнезиом, при температуре 1300 °С практически невозможно, т. к. это приведет к затвердеванию жидкости. В то же время, в местах контакта ферритов с железистым пироксеном, содержащим до 60 % SiO₂ и сравнительно небольшое (~10 %) количество MgO, кальциево-железистый расплав может обогащаться SiO₂ до 20–30 %. Согласно тройной диаграмме CaO – Fe₂O₃ – SiO₂ [222] этот состав находится в поле первичной кристаллизации гематита. Дальнейшее охлаждение расплава приведет к выпадению псевдоволластонита или ортосиликата кальция.

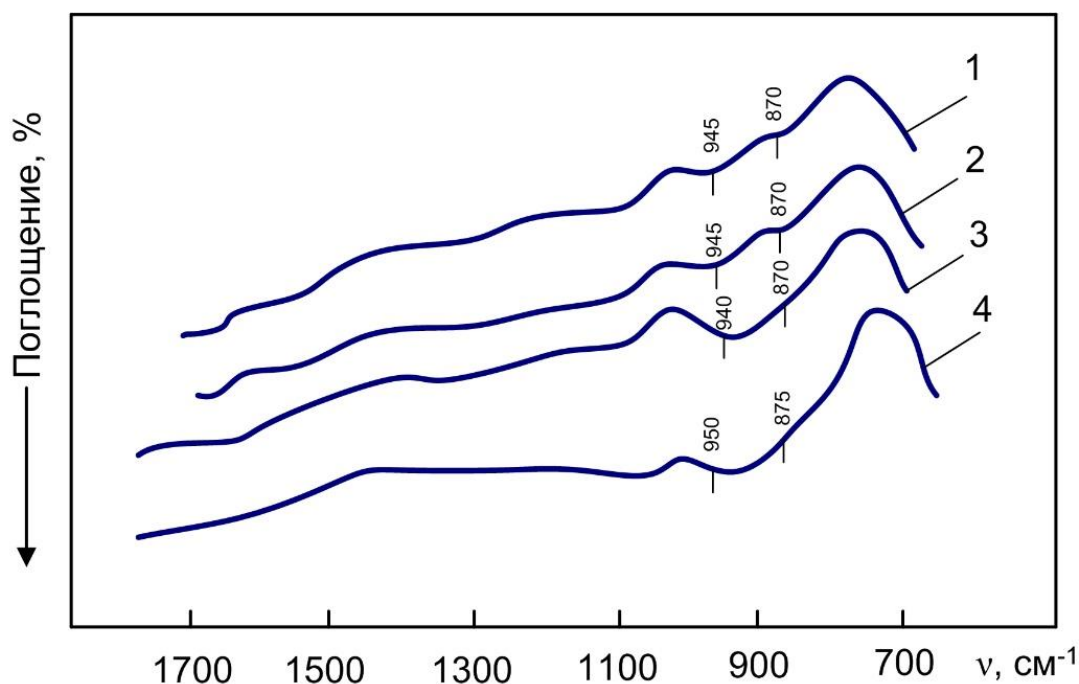


Рис. 2.17. Спектры поглощения слабоофлюсованных брикетов из качканарского концентрата, обожженных при 1350 °С и выше:

Обр.	Fe, %	B	T, °C
1	65	0,75	1400
2	65	0,75	1390
3	62	1,60	1350
4	61	1,15	1350

Группа минералов – ферриты кальция, псевдоволластонит, ортосиликат кальция – составляют основу шлаковых связей в офлюсованных образцах основностью выше 1,3. Это хорошо видно на спектрах (рис. 2.16, кривые 3, 4, 5). Рост основности снижает интенсивность поглощения полос 1100–1098, 807 и 187 см⁻¹, связанных с колебаниями «мостиковых кислородов» в высокополимеризованных силикатах, что можно трактовать как растворение подобных соединений в расплаве. В то же время максимум поглощения в области 940–950 см⁻¹ существенно увеличивается (рис. 2.16), появляются слабые полосы 720–730 см⁻¹, сохраняются менее интенсивные, чем ранее пики вблизи 1100 см⁻¹. Совокупность указанных экстремумов (1100, 940, 725 см⁻¹) указывает на присутствие псевдоволластонита и CaSiO₄ [246].

Офлюсованные брикеты основностью 1,3 и выше, обожженные при 1350 °С, имеют в своем составе стекло, частично раскристаллизованное выделяющимся псевдоволластонитом (рис. 2.17, кривые 1, 2), на что указывает появление полосы поглощения при 943 см⁻¹ [246]. Минералогическим анализом [258] зафиксировано нахождение в железокальциево-силикатном стекле дендритов магнетита.

Изложенные выше результаты подтверждаются изучением состава шлаковых связей на микрозонде «*Cameca*» MS-46 (табл. 2.12).

Следовательно, шлаковая связка в брикетах из низкокремнеземистого качканарского концентрата, обожженных при температурах 1300 °С, имеет сложный минеральный состав: ферриты кальция, псевдоволластонит, ортосиликат кальция, а также магнезиоферрит, магнезиовюстит, шпинелиды, оливины, диопсид и магнево-железосиликатное стекло. Появление в расплаве при 1350 °С двухвалентного железа приводит к выравниванию состава отдельных микрообъемов, и в структуре образцов фиксируется стекло, в ряде случаев частично раскристаллизованное псевдоволластонитом и магнетитом.

Таблица 2.12

Химический состав силикатных составляющих брикетов,
офлюсованных известняком, в зависимости от температуры их обжига и основности

В	Содержание, % при температуре обжига, °С																	
	1250						1300						1350					
	FeO+ Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	FeO+ Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	FeO+ Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
0,4	15,3	26,4	49,3	3,9	1,3	1,3	15,8	25,9	52,1	2,0	0,3	1,6	17,1	25,7	52,0	2,0	0,1	1,7
1,2	74,4	16,5	5,9	0,9	0,3	3,9	17,4	44,4	35,6	2,0	0,3	1,6	16,7	44,8	36,0	2,0	0,1	1,7
1,5	74,6	15,2	3,3	0,7	0,3	2,7	15,3	44,9	37,6	0,7	0,3	2,7	—	—	—	—	—	—

2.6. Влияние физико-химических свойств силикатных связей на структуру обожженных окатышей

Силикатные связи в окускованных продуктах представлены в основном оксидами кальция, кремния и железа. В зависимости от степени офлюсования и температуры обжига окатышей шлаковые включения в них обладают различной основностью CaO/SiO_2 и степенью окисленности $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Влияние этих показателей на динамическую вязкость η , поверхностное натяжение σ и стеклуемость кальций-железосиликатных расплавов ($v_{\text{кр}}$) показано на рис. 2.18, 2.19, 2.20. Общее рассмотрение взаимосвязи свойств жидких силикатов со структурой окускованных дисперсных оксидных систем было проведено ранее [258]. В работе [259] сделана попытка приложения этих вопросов к рассмотрению окатышей с тремя преимущественными типами шлаковых связей: шлаковые включения представлены исходными низкоосновными оксидными минералами шихты; высокоосновными окисленными связками типа силикоферритов; высокоосновными закисными связками (стеклами).

Окатыши с низкоосновной оксидной связкой имеют структуру, характерную для неофлюсованных или слабоофлюсованных окатышей. Высокая вязкость и низкое поверхностное натяжение высококремнистых расплавов (рис. 2.18, 2.19) должны привести к неравномерному их распределению в окатыше и слабому уменьшению пористости при спекании последнего. Действительно, доля твердофазных и жидкофазных контактов в обожженных железорудных материалах будет определяться, в частности, способностью расплава растворять кристаллическую фазу (коэффициентом диффузии D).

Считая, что для жидких шлаков полуколичественно выполняется соотношение Стока-Эйнштейна [193]

$$D = RT/6\pi r\eta, \quad (2.93)$$

можно по известной зависимости вязкости расплава от его состава (2.18) и уравнению (2.22) [258]

$$h = \left\{ h_0^2 + \frac{M_n}{A} \left[1 - \exp \left(\frac{DS}{\delta_g V_0} t \right) \right] \right\}^{1/2} + kt, \quad (2.94)$$

вычислить толщину твердофазного контакта (толщину шейки) h , а затем и долю $N_{\text{ж.ф}}$ жидкофазных контактов.

В уравнениях (2.93) и (2.94):

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

M_n – масса растворившегося твердого тела в насыщенном растворе;

h_0 – толщина контактной шейки между двумя частицами в момент появления жидкости;

$A = 4\pi\rho \frac{Rr}{R+r}$, где ρ – плотность кристаллической фазы;

R и r – радиусы двух частиц с жидкой манжетой на периферии;

D – коэффициент диффузии;

S – поверхность растворяющегося твердого тела;

δ_g – толщина диффузионного слоя;

V_0 – объем растворившегося твердого тела в насыщенном растворе;

t – время;

$$k = \frac{\sigma (R+r)^2 Rr}{\eta (R^2+r^2)^2}.$$

Результаты расчета приведены в табл. 2.13. Видно, что доля контактов рудный оксид – связка для низкоосновных расплавов составляет менее 50 %.

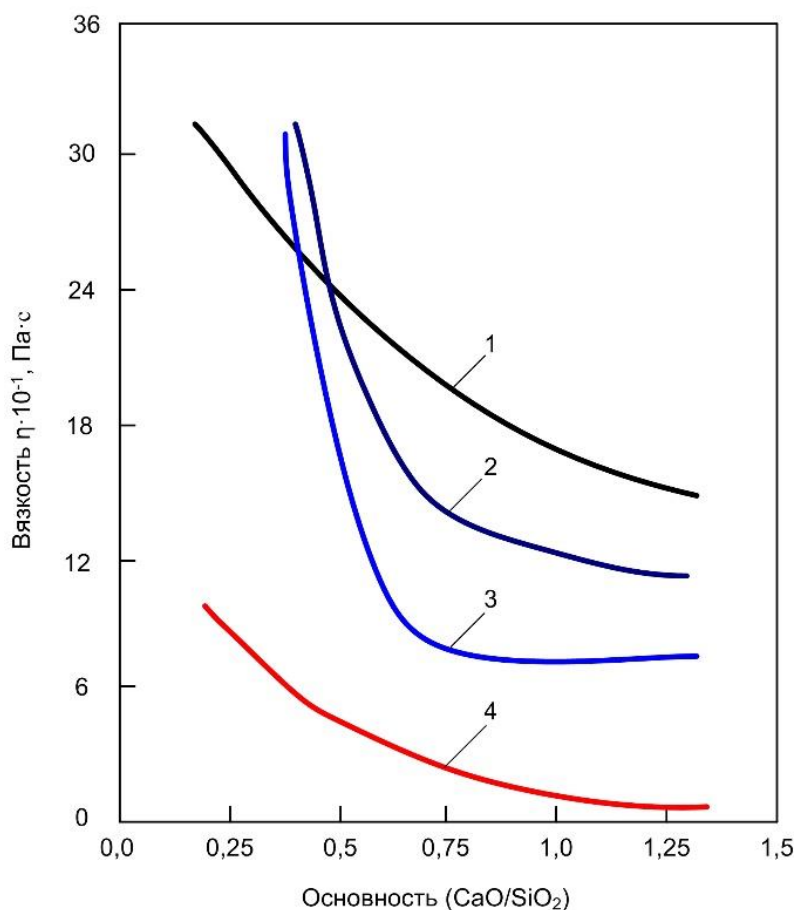


Рис. 2.18. Зависимость вязкости расплавов CaO–FeO– Fe₂O₃– SiO₂ от их основности:

1 – для отношения Fe₂O₃/ (FeO + Fe₂O₃) = 1,00; 2 – то же для 0,75; 3 – то же для 0,25; 4 – то же для 0,00; расчет произведен при $\Delta t = t - t_{пл} = 100$ °C

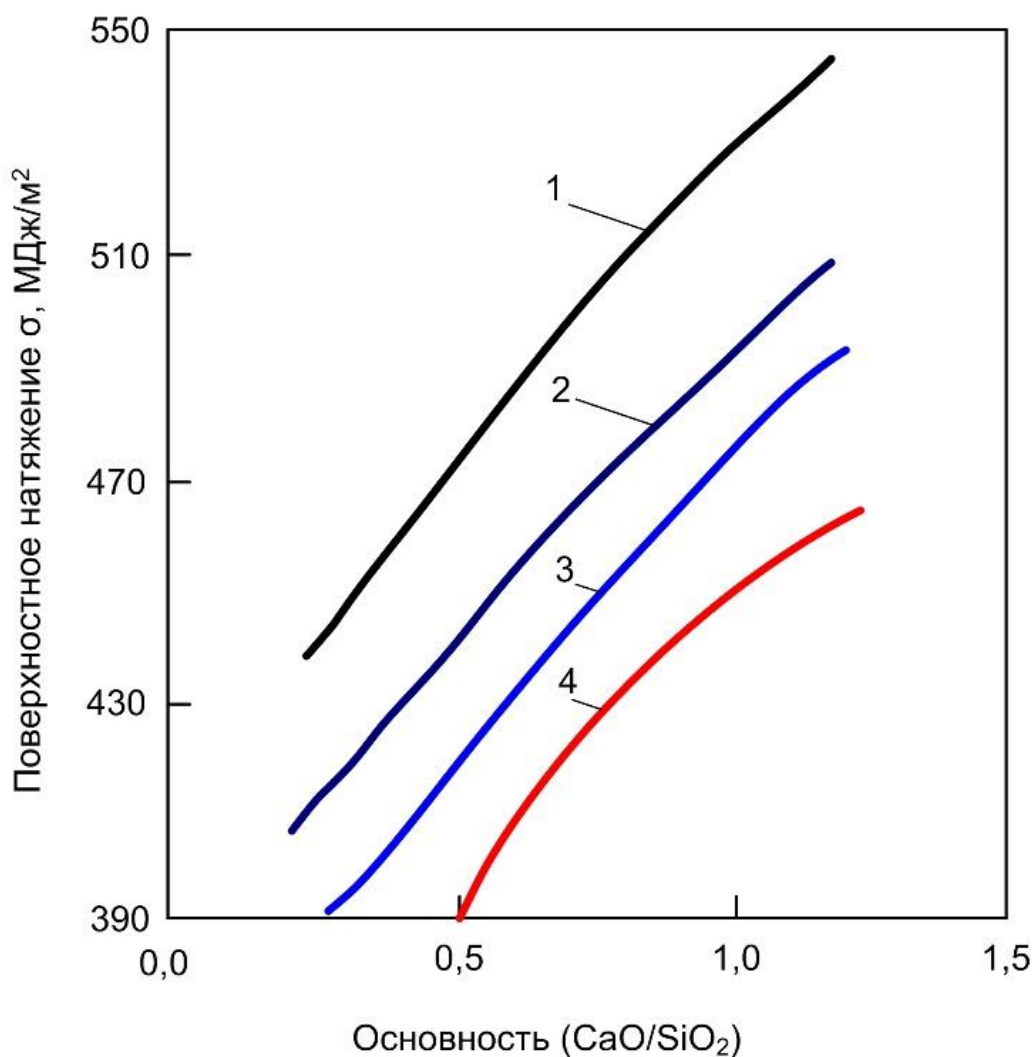


Рис. 2.19. Зависимость поверхностного натяжения от основности расплава:

1 — для отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,00$;
 2 — то же для 0,25; 3 — то же для 0,75; 4 — то же для 1,00

Что же касается уплотнения при спекании, то оно зависит от параметров η и σ расплава. Действительно, чем ниже вязкость шлака и выше адгезионная способность, тем эффективнее идет спекание частиц. Сказанное подтверждается данными рис. 2.18, 2.19 и 2.21. Очевидно, что усадка δ железорудных образцов, содержащих низкоосновной расплав, мала (не более 2 %). Подобные силикаты согласно рис. 2.20 хорошо стеклуются. Этот факт подтверждается опытными данными для силикатных связок в неофлюсованных окатышах из высококремнистых концентратов [243]. Кроме того, окисленные силикатные связки низкой основности до температуры 900 °С практически не восстанавливаются [260].

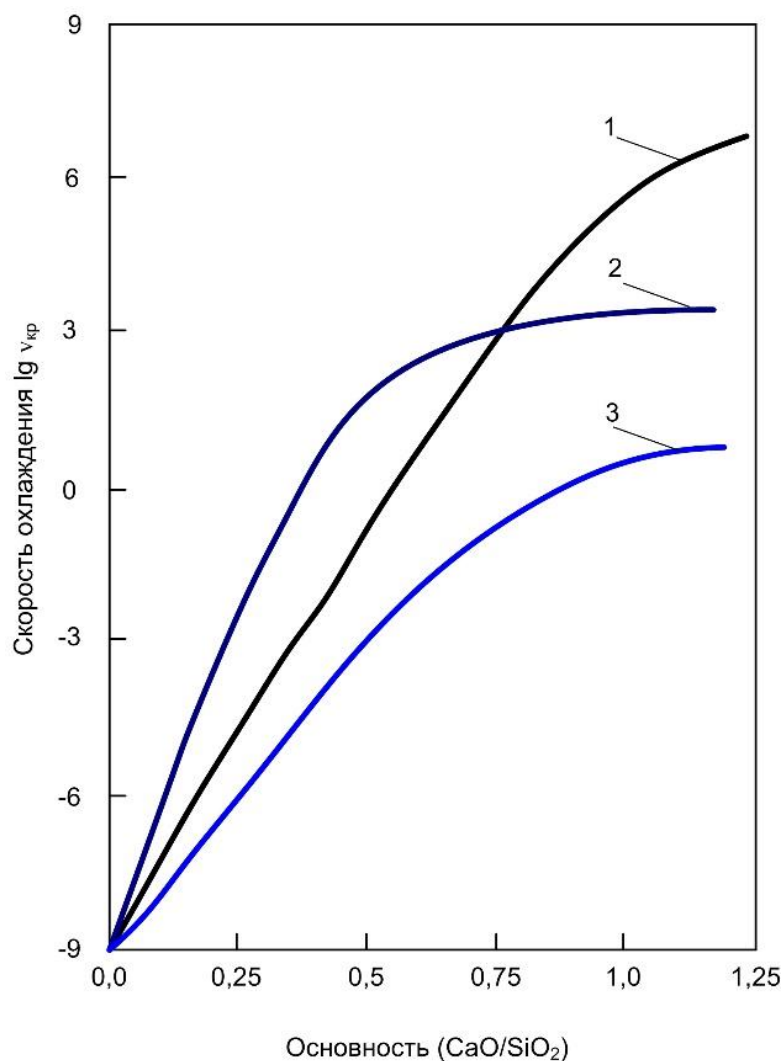


Рис. 2.20. Зависимость минимальной скорости охлаждения различных расплавов от их основности:
 1 – система CaO–SiO₂; 2 – CaO–Fe₂O₃–SiO₂ (Fe₂O₃ = 13 мол. %);
 3 – CaO–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ (Fe₂O₃/ (FeO + Fe₂O₃) = 0,25)

Таблица 2.13

Расчет доли всех жидкофазных контактов ($N_{ж.ф}$) для системы гематит (магнетит)–шлак ($\tau = 5$ мин)

Шлаковая система	Основность (CaO/SiO ₂)	Отношение FeO/(Fe ₂ O ₃ +FeO)	$N_{ж.ф}$, отн. ед
CaO–Fe ₂ O ₃ –SiO ₂	0,5	0,00	0,49
	0,7	0,00	0,62
	1,0	0,00	0,71
	1,2	0,00	0,80
CaO–FeO– –Fe ₂ O ₃ –SiO ₂	1,2	0,25	0,90
	1,2	0,75	0,91
	1,2	1,00	0,94

Необходимо отметить, что при наличии в исходном концентрате шлаковых минералов типа щелочных силикатов, обладающих низкой температурой плавления и повышенной текучестью, структура неофлюсованных окатышей из таких материалов характеризуется равномерным распределением связок в виде стекла [208]. Следовательно, структура неофлюсованных и слабоофлюсованных окатышей характеризуется наличием стеклообразных и слабовосстановимых связок, распределение которых зависит от состава и количества исходных минералов шихты.

Для окатышей с высокоосновной оксидной связкой характерна структура, аналогичная структуре офлюсованных, так называемых самоплавких окатышей, обожженных при температурах ниже температуры диссоциации гематита.

Согласно вышепроведенному анализу, такие связки должны характеризоваться склонностью к кристаллизации (рис. 2.20). Экспериментальные данные указывают на их повышенную восстановимость [260].

Распределение высокоосновных оксидных расплавов характеризуется большей равномерностью по сравнению с низкоосновными, обладающими высокой вязкостью.

В работах [215, 261] показано, что пористость железорудных образцов ниже 30 % обеспечивает им при данном количестве и составе расплава достаточную прочность при восстановлении. Добиться такой плотности образцов (при этом $\delta \geq 10\%$) можно при наличии в их составе расплава с $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$ (рис. 2.21). Снижение пористости окатышей с ростом их основности, увеличение при этом доли жидкофазных контактов и кристаллизация связки подтверждаются опытными данными [208, 243, 67].

Окатыши с высокоосновной связкой, содержащей ионы Fe^{2+} , имеют структуру, характерную для офлюсованных окатышей, обожженных при температуре выше температуры начала диссоциации гематита. Подобная связка будет характеризоваться слабой восстановимостью в интервале температур 600–800 °С [260], склонностью к стеклообразованию и равномерной цементацией рудных зерен. Пористость образцов, содержащих такой расплав, будет всегда ниже 30 % (рис. 2.21).

Таким образом, с помощью анализа расплава по составу шихты и с помощью свойств жидких силикатов можно предсказывать физическую структуру обожженных окатышей.

Ниже рассмотрено поведение окускованных железорудных материалов с различным типом структуры (составом и характером распределения шлаковых связок) при восстановлении.

В литературных данных практически отсутствуют сведения о влиянии типа структуры (характера распределения связки, ее состава и т. д.) на механизм восстановления окускованных материалов, поэтому в работе [259] делается попытка восполнить этот пробел.

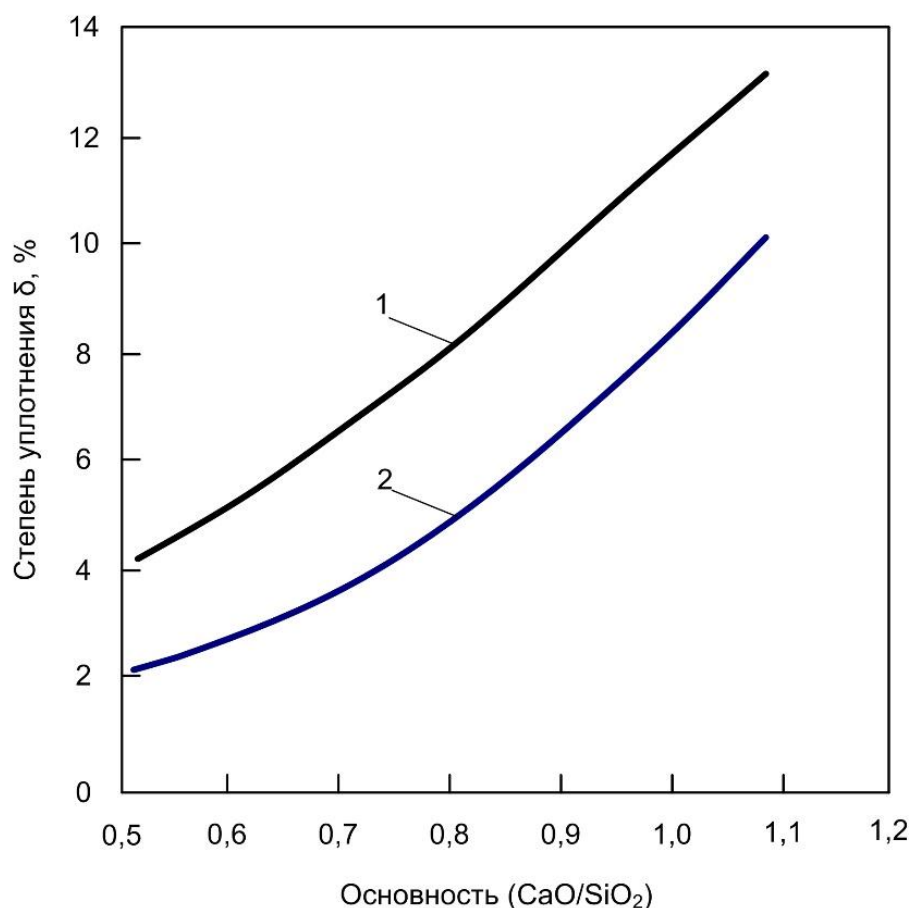


Рис. 2.21. Зависимость степени уплотнения при спекании от основности связки в системе железорудный оксид – шлак ($\tau = 10$ мин, $t = 1350$ °C):
 1 – $\text{FeO} / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,25$; 2 – то же, но равное 0,0

Различные типы структур окатышей сформированы под влиянием температурно-временных условий их термической обработки и состава исходной шихты. Общая пористость окатышей во всех случаях была в пределах 20–30 %. С помощью минералогического состава и ИК-спектроскопии выделено три основных типа структуры: 1) поверхность рудных зерен открыта доступу восстановительного газа; 2) поверхность рудных зерен перекрыта доступу газа высокоосновной окисленной связкой; 3) поверхность рудных зерен перекрыта доступу газа высокоосновной закисной шлаковой.

Представителями первого типа структуры являются окатыши из качканарского концентрата ($\text{Fe}_{\text{общ}} = 62$ %) основностью 0,8, обожженные при температуре 1300 °C. Также окатыши имеют каркасную структуру, сформированную спекшимися зернами гематита. Эта структура характерна для слабоофлюсованных окатышей с малым количеством расплава. Шлаковая

связка имеет подчиненное значение, в ее составе определены ферриты кальция, псевдоволластонит и ортосиликат кальция. Большинство силикатных минералов шихты не ассимилированы расплавом и сохранились в реликтовых зернах.

Второй тип структуры с основностью 1,6 и температурой обжига 1260 °С характеризуется развитием высокоосновной связки кальциево-ферритного типа. Силиткатные минералы шихты, как правило, ассимилированы кальциево-железистым расплавом, поэтому при застывании последнего в образующихся ферритах содержится кремний (силикоферрит кальция). Как было показано выше, связка такого типа неплохо распределяется между рудными зернами, обладает высокой кристаллизационной способностью и восстанавливается в интервале температур 600–800 °С.

Окатыши третьего типа структуры с основностью 1,0 и температурой обжига 1350 °С характеризуются развитием кальций-железоскремнистого расплава, который при охлаждении окатышей застывает в виде стекла или оливинов. Силикатный расплав обладает высокой подвижностью и проникает в промежутки рудных зерен.

Исследование кинетики восстановления окатышей в неизотермических условиях проведено на дериватографе ОД-102. В образцах с двумя первыми типами структуры восстановительный газ может непосредственно соприкасаться с гематитом и легковосстановимой связкой. Поэтому на дериватограммах этих образцов, снятых в атмосфере 33 % СО и 66 % СО₂, зафиксированы начало восстановления уже при 600 °С (рис. 2.22, кривая 2) и два пика на кривой ДТГ при 640 и 800 °С (рис. 2.22, кривая 3). Минералогический анализ частично восстановленных окатышей, нагретых до температур 600, 700 и 800 °С, показал, что в области температур 550–700 °С имеет место фазовый переход гематит – магнетит, а выше 800 °С магнетит – вюстит. При этом в окатышах первых двух разновидностей восстановление происходит по всему объему, и уже при температуре 600 °С наблюдается повсеместное развитие трещин в шлаковой связке, объединяющих поры. С увеличением температуры восстановления трещины значительно расширяются. Окатыши практически разрушены. Это подтверждается и определением их разбухания, которое колеблется в пределах 6,5–7,2 %. В окатышах третьего типа с силикатной связкой фронт восстановления неглубокий (1,0–1,5 мм). Трещины носят прерывистый характер и развиты на границе восстановленной зоны с невосстановленной частью окатыша. Разбухание таких окатышей не превышает 2 %.

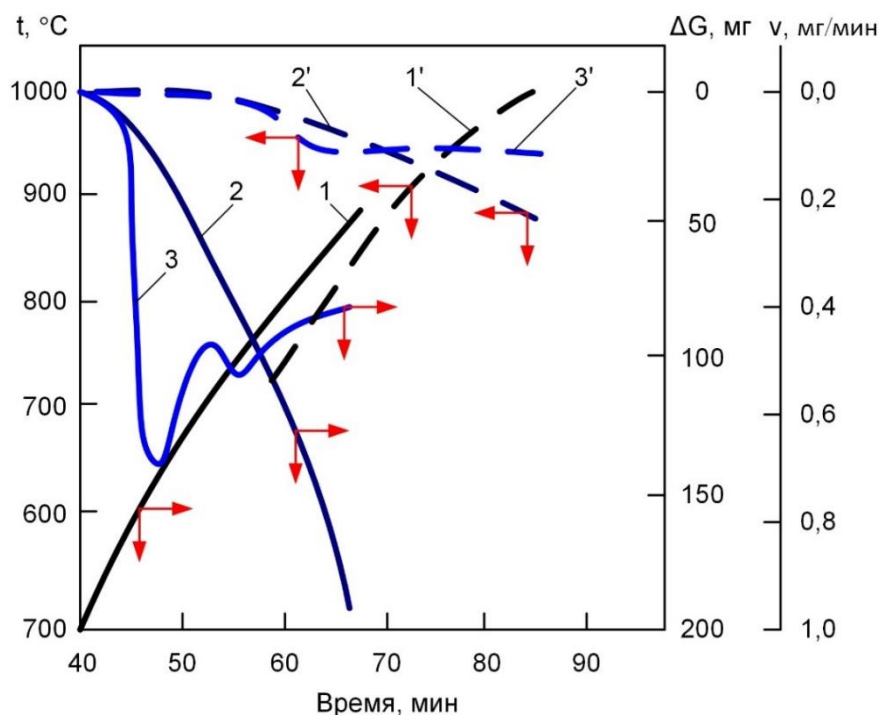


Рис. 2.22. Дериватограммы восстановления офлюсованных окатышей из качканарского концентрата:

1, 2, 3 – зависимости температуры, массы, скорости изменения массы от времени для окатышей, обожженных при температуре 1260 °C ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,6$);
 1', 2', 3' – окатыши, обожженные при температуре 1350 °C ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$)

Восстановленная область представлена конгломератом практически несвязанных между собой магнетитовых зерен и иссеченных трещинами шлаковых включений. Восстановление подобной структуры может тормозиться либо доставкой газа по трещинам восстановленной части окатыша, либо непосредственно химическим актом на межфазной границе рудное зерно (шлаковая связка) – восстановительный газ.

Сопоставление кинетической кривой восстановления (рис. 2.23, кривая 1) с полученными в работе [260] аналогичными зависимостями для чистых фаз (рис. 2.23, кривые 3, 4) указывает на то, что окатыши первого (второго) типа восстанавливаются медленнее чисто гематитовых (рис. 2.23, кривые 1 и 3). В этом случае лимитирующим этапом является доступ восстановительного газа по трещинам и макропорам восстановленной части к реакционной поверхности. Фазовое превращение гематит–магнетит протекает быстро. Разница в степенях восстановления гематита и окатышей при определенной температуре указывает на наличие диффузионных торможений в окатышах.

Для окатышей третьего типа кинетическая кривая восстановления практически совпадает с полученной в работе [260] для кальций-силикатного стекла с соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \approx 2$ (рис. 2.23, кривые 2 и 4). Это совпадение является косвенным подтверждением того, что рудные зерна экранированы шлаковыми минералами. В последовательном ряду взаимодействий связка – восстановительный газ, оксиды железа – восстановительный газ медленными являются реакции восстановления связки. Стекла, в состав которых входит двухвалентное железо, восстанавливаются, как правило, в интервале температур 800–900 °С [260]. Таким же поведением при восстановлении должны обладать и окатыши с достаточным количеством низкоосновной связки. Действительно, равномерное распределение, стеклообразование и низкая восстановимость таких шлаков способствует получению прочных при восстановительно-тепловой обработке окатышей основностью 0,5–0,7.

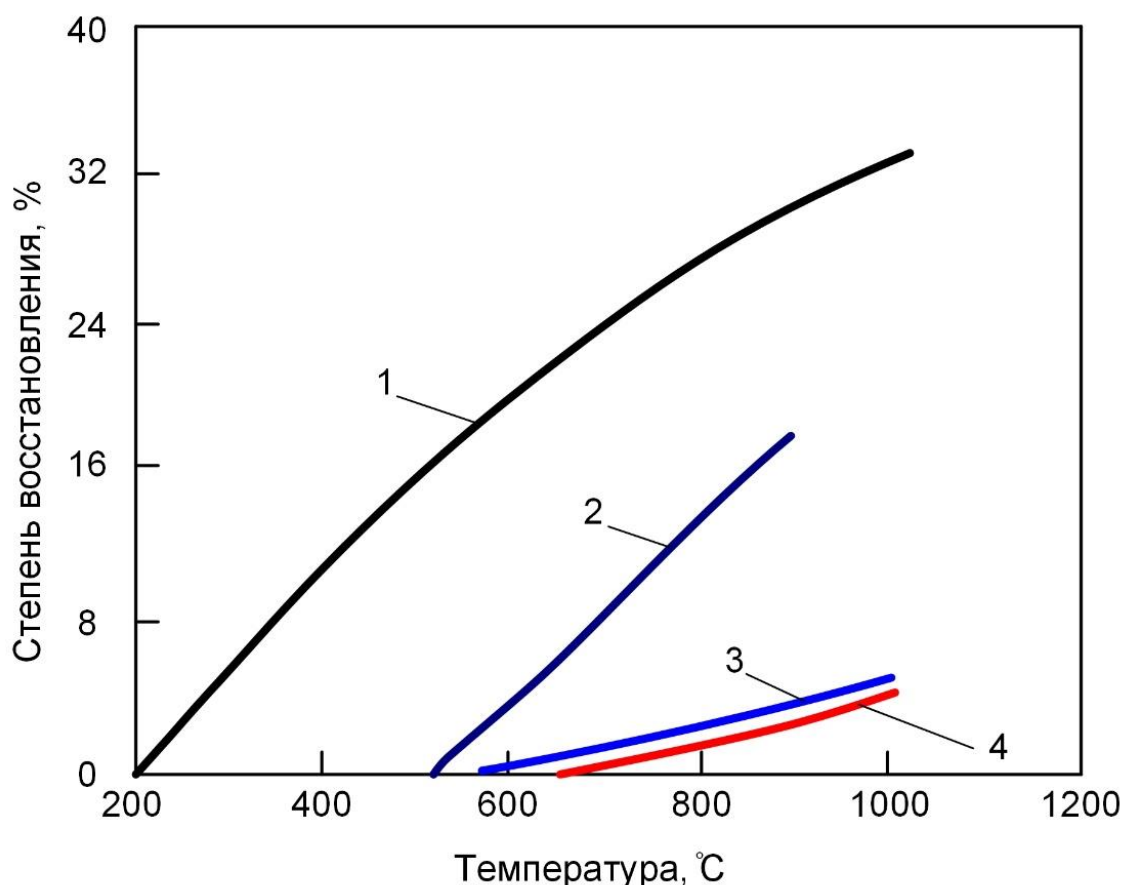


Рис. 2.23. Зависимость степени восстановления от температуры:
 1 – для гематита; 2 – для окатышей основностью 1,6 ($t = 1260$ °C);
 3 – для окатышей основностью 1,0 ($t = 1350$ °C);
 4 – для силикатного стекла с отношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2$ [260]

Таким образом, характер распределения и тип шлаковой связки в структуре окатыша, оказывают определяющее влияние на протекание процесса восстановления и свойства окускованных продуктов. Наилучшим образом ведут себя окатыши с высокоосновными связками, содержащими двухвалентное железо. Такой состав силикатного шлака обеспечивает его равномерное распределение в окускованном материале, хорошую стеклуемость и слабую восстановимость в интервале температур 600–800 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами монографии проведены обширные исследования по изучению физико-химических и теплотехнических процессов, сопровождающих окислительный обжиг офлюсованных железорудных окатышей на конвейерной машине. Рассмотрены закономерности протекания основных реакций окисления магнетита, диссоциации сульфатов и карбонатов, восстановления гематита, десульфурации, твердо- и жидкофазного спекания, образования новых химических соединений. Впервые разработана математическая модель кинетики окислительно-восстановительных процессов при термообработке железорудных окатышей в слое. Получен алгоритм расчета степени окисления магнетита и диссоциации гематита, содержания монооксида железа в окатышах, находящихся в любой точке нагреваемого слоя. Установлена достаточно высокая сходимость теоретических и экспериментальных данных. Показано, что наибольший интерес представляет изучение реакции окисления магнетита, являющегося основным железосодержащим минералом в магнетитовых окатышах и при окислении которого выделяется достаточно большое количество теплоты. Изучены температурные интервалы протекания реакций окисления магнетита, разложения карбонатов и других отмеченных выше процессов, протекающих с выделением или поглощением теплоты.

Это позволяет рационально распределять источники тепловыделения по отдельным технологическим зонам обжиговых машин конвейерного типа, тем самым достигая оптимизации теплового режима и снижения удельного расхода топлива. Рассмотрены закономерности протекания тепло- и массообменных процессов в слое окатышей при их нагреве.

Основным недостатком железорудных окатышей является их разрушение при восстановлении в верхних горизонтах доменной печи. Это приводит к снижению ее производительности и увеличению расхода кокса. Поэтому авторы монографии посчитали необходимым изучить влияние минерального состава окатышей и их структуры на прочность при восстановительно-тепловой обработке. Важная роль при этом отводилась анализу состава и структуры шлаковых связей, т. к. одним из возможных путей получения прочных при восстановлении окускованных материалов является формирование при обжиге шлаковой связки с определенными физико-химическими свойствами. Поэтому большое внимание в монографии уделено изучению влияния структуры силикатных связей на механохимические свойства окускованных железорудных продуктов.

Полученные результаты позволяют исходя из состава и свойств шлаковой связки прогнозировать структуру окатышей и их поведение при восстановлении. Установлено, что в наименьшей степени разрушаются при восстановлении окатыши со стекловидной связкой, которая предохраняет основную массу зерен от непосредственного контакта восстановительного газа с рудными зернами. Результаты работы использованы при разработке способа получения прочных при восстановлении окатышей.

Авторы уверены, что рассмотренные в монографии результаты работ представляют определенный интерес для специалистов, занимающихся вопросами подготовки железорудных материалов к металлургическим переделам, и будут использованы при совершенствовании существующих и разработке новых технологий, позволяющих получать железорудные окатыши с более высокими металлургическими свойствами. Они также могут быть использованы при оптимизации конструктивных и режимных параметров работы обжиговых конвейерных машин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Yur'ev, B. P.** Oxidation of iron–ore pellets / B. P. Yur'ev, N. A. Spirin // *Steel in Translation*. – 2011. – Vol. 41. – P. 400–403.
2. **Readman, P. W.** Oxidation processes in titanomagnetites / P. W. Readman, W. O'Reilly // *Z. Geophys.* – 1971. – В. 37. – № 3. – P. 329–338.
3. **Gorbachev, V. A.** Conversion of magnetite to hematite in iron–ore pellets / V. A. Gorbachev, V. M. Abzalov, B. P. Yur'ev // *Steel in Translation*. – 2007. – Vol. 37. – P. 336–338.
4. **Булах, А. Г.** Общая минералогия / А. Г. Булах, А. А. Золотарев, В. Г. Кривовичев. – М. : Академия, 2008. – 360 с.
5. **Малышева, Т. Я.** Технологические аспекты производства окатышей из магнетитовых руд / Т. Я. Малышева, Ю. С. Юсфин, С. В. Плотников // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2011. – № 9. – С. 3–5.
6. **Плотников, С. В.** Механизм фазовых превращений при окислительном обжиге промышленных окатышей из концентратов руд железистых кварцитов / С. В. Плотников, А. С. Бормотов // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2011. – № 3. – С. 29–32.
7. **Кокорин, Л. К.** Производство окисленных окатышей: технология, оборудование / Л. К. Кокорин, С. Н. Лелеко. – Екатеринбург : Уральский центр ПР и рекламы «Марат», 2004. – 280 с.
8. **Абзалов, В. М.** Термодинамика спекания железорудного окатыша / В. М. Абзалов, Б. П. Юрьев // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2010. – № 2. – С. 11–13.
9. **Мерер, Х.** Диффузия в твердых телах / Х. Мерер. – М. : Интеллект, 2011. – 536 с.
10. **Франк-Каменецкий, Д. А.** Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Интеллект, 2008. – 408 с.
11. **Yur'ev, B. P.** Heat transfer in a bed of iron–ore pellets / B. P. Yur'ev // *Steel in Translation*. – 2010. – Vol. 40. – P. 330–333.
12. **Юрьев, Б. П.** Исследование процесса окисления магнетита / Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2016. – Том 59. – № 10. – С. 735–739.
13. **Волков, А. И.** Термодинамические характеристики веществ : справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – М. : Букмастер, 2014. – 288 с.
14. **Лидин, Р. А.** Константы неорганических веществ : справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М. : Дрофа, 2006. – 691 с.
15. **Кипер, Р. А.** Физико-химические свойства веществ : справочник по химии / Р. А. Кипер. – Хабаровск : Прондо, 2013. – 1016 с.
16. **Есин, О. А.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1 / О. А. Есин, П. В. Гельд. – Свердловск : Металлургиздат, 1962. – 671 с.

17. **Юсфин, Ю. С.** Критерии качества железорудных окатышей из концентратов руд магнетитовых кварцитов / Ю. С. Юсфин, Т. Я. Малышева, С. В. Плотников // Известия вузов. Черная металлургия. – 2009. – № 5. – С. 7–10.

18. **Mazanek, E.** Zur Oxidation – sreaktion von Magnetit / E. Mazanek, Z. Krupinska, D. Kulgawezuk // Arch. Eisenhüttenwesen. – 1973. – В. 44. – № 8. – P. 571–577.

19. **Papanastassion, D.** Mechanism and kinetics underlying the oxidation of magnetite in the induration of iron ore pellets / D. Papanastassion, G. Bitsianes // Met. Trans. – 1973. – V. 4. – № 2. – P. 487–496.

20. **Gillot, B.** Iron cation distributions and kinetic study of the low-temperature oxidation of finely divided titanomagnetites / B. Gillot, F. Jemmali, L. Clerc, A. Rousset // Reactivity of Solids. – Vol. 2. – Iss. 1–2. – October 1986. – P. 95–106.

21. **Petersen, N.** Low-temperature oxidation of synthetic Al- and Mg-doped titanomagnetites / N. Petersen, A. Moll // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – Vol. 30. – Iss. 4. – December 1982. – P. 330.

22. **Takatoshi, Akimoto** Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite / Takatoshi Akimoto, Hajimu Kinoshita, Toshio Furuta // Earth and Planetary Science Letters. – Vol. 71. – Iss. 2. – December 1984. – P. 263–278.

23. **Gapeev, A. K.** Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite / A. K. Gapeev, S. K. Gribov // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – Vol. 63. – Iss. 1–2. – 1 October 1990. – P. 58–65.

24. **Saikat, Samanta** Oxidation behaviour and phase characterization of titaniferous magnetite ore of eastern India / Saikat Samanta, Siddhartha Mukherjee, Rajib Dey // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – Vol. 24. – Iss. 9. – September 2014. – P. 2976–2985.

25. **Gui-hong Han** High-Temperature Oxidation Behavior of Vanadium, Titanium-Bearing Magnetite Pellet / Gui-hong Han, Tao Jiang, Yuan-bo Zhang, Yan-fang Huang, Guang-hui Li // Journal of Iron and Steel Research, International. – Vol. 18. – Iss. 8. – August 2011. – P. 14–19.

26. **Егоров-Тисменко, Ю. К.** Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М. : Книжный дом «Университет», 2010. – 588 с.

27. **Щербаков, В. П.** Роль кинетики в окислении титаномagnetитовых зерен / В. П. Щербаков // Изв. АН СССР. Сер. «Физика Земли». – 1982. – № 5. – С. 43–49.

28. **Меламуд, С. Г.** Исследование кинетики окисления титаномagnetитовых качканарских окатышей / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Металлы. – 2000. – № 1. – С. 3–10.

29. **Розовский, А. Я.** Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М. : Химия, 1974. – 224 с.

30. **Физико-химические и теплотехнические** основы производства железорудных окатышей / В. М. Абзалов, В. А. Горбачев, С. Н. Евстюгин, В. И. Клейн, Л. И. Леонтьев, Б. П. Юрьев ; под ред. акад. РАН Л. И. Леонтьева. – Екатеринбург : МИЦ, 2015. – 335 с.

31. **Юсфин, Ю. С.** Обжиг железорудных окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич. – М. : Metallurgia, 1973. – 272 с.

32. **Меламуд, С. Г.** Исследование процесса окисления в железорудных материалах при умеренных и высоких температурах / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59. – № 6. – С. 383–389.

33. **Gorbachev, V. A.** Conversion of magnetite to hematite in iron-ore pellets / V. A. Gorbachev, V. M. Abzalov, B. P. Yur'ev // Steel in Translation. – 2007. – Vol. 37. – № 4. – P. 336–338.

34. **Уэндландт, У.** Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М. : Мир, 1978. – 526 с.

35. **Горбачев, В. А.** Поведение реакционной зоны при окислительном обжиге железорудных окатышей / В. А. Горбачев, В. М. Абзалов, Б. П. Юрьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 11–13.

36. **Меламуд, С. Г.** К вопросу о напряженном состоянии в обожженных зональных окатышах / С. Г. Меламуд, Ю. Н. Лопатин, Б. П. Юрьев // Металлы. – 2002. – № 1. – С. 3–9.

37. **Исследование** температурных интервалов и кинетики окисления железорудных гранул / Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков, В. Н. Десятник [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1970. – № 10. – С. 21–24.

38. **Берман, Ю. А.** Кинетика окисления окатышей из магнетитовых концентратов / Ю. А. Берман, А. Д. Марков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1971. – № 1. – С. 31–34.

39. **Юрьев, Б. П.** Результаты исследования процесса окисления железорудных окатышей / Б. П. Юрьев, Н. А. Спирин // Сталь. – 2011. – № 5. – С. 9–12.

40. **Исследование** процесса окислительного обжига железорудных окатышей методами физико-химического анализа. Сообщение 1 / Б. П. Юрьев, М. П. Авдоница, С. Г. Братчиков [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1972. – № 10. – С. 34–38.

41. **Юрьев, Б. П.** Теплота окисления природного магнетита / Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1970. – № 6. – С. 16–19.

42. **Эдстрем, И. О.** Исследование механизма и кинетики окисления сырых магнетитовых окатышей / И. О. Эдстрем // Проблемы современной металлургии. – 1958. – № 1 (37). – С. 3–18.

43. **Зельдович, Я. Б.** К теории реакции на пористом или порошкообразном материале / Я. Б. Зельдович // ЖФХ. – 1939. – Т. 13. – № 2. – С. 163–168.

44. **Теплотехника** окускования железорудного сырья / С. Г. Братчиков, Ю. А. Берман, Я. Л. Белоцерковский [и др.]. – М. : Metallurgiya, 1970. – 343 с.
45. **Бэррер, Р.** Диффузия в твердых телах / Р. Бэррер. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 504 с.
46. **Дельмон, Б.** Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 555 с.
47. **Будников, П. П.** Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – М. : Изд-во лит. по строительству, 1971. – 488 с.
48. **Юсфин, Ю. С.** Обжиг железорудных окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич. – М. : Metallurgiya, 1973. – 272 с.
49. **Спектор, А. Н.** Исследование кинетики окисления и декарбонизации при обжиге офлюсованных окатышей из магнетитового концентрата / А. Н. Спектор, А. Н. Пыриков // Подготовка доменного сырья к плавке / МИСиС : Metallurgiya, 1971. – № 69. – С. 53–73.
50. **Лопатин, Ю. Н.** Упрочнение частично окисленных окатышей на основе исследования кинетики их окисления и напряженного состояния на границе магнетитовых и гематитовых зон : Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1985. – 205 с.
51. **Меламуд, С. Г.** Изучение процесса диссоциации гематита при обжиге железорудных окатышей / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Н. А. Спиринов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 12. – С. 9–12.
52. **Меламуд, С. Г.** Кинетический анализ процесса восстановления гематита до магнетита / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Н. А. Спиринов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2010. – № 10. – С. 7–11.
53. **Корн, Г.** Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М. : Наука, 1977. – 832 с.
54. **Формалев, В. Ф.** Численные методы / В. Ф. Формалев, Д. Л. Резвизников. – М. : ФИЗМАТ-ЛИТ, 2004. – 400 с.
55. **Меламуд, С. Г.** Методика расчета напряжений на границе зон с различной температурой отвердевания шлаковых включений / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2015. – Т. 58. – № 12. – С. 865–870.
56. **Определение** теплофизических свойств материалов металлургического производства: книга / Б. П. Юрьев, В. А. Гольцев, В. И. Матюхин, О. В. Матюхин, О. Ю. Шешуков. – Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2014. – 180 с.
57. **Братчиков, С. Г.** Изучение кинетики неизотермического обжига окатышей / С. Г. Братчиков, В. М. Абзалов, Б. П. Юрьев, В. Г. Ходырев // Известия вузов. Черная металлургия, 1977. – № 7. – С. 22–25.

58. Меламуд, С. Г. Исследование кинетики диссоциации гематита при обжиге качканарских окатышей / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Металлы. – 2000. – № 2. – С. 3–7.

59. Меламуд, С. Г. Изучение процесса низкотемпературного окисления магнетита и титаномагнетита в железорудных материалах / С. Г. Меламуд, Ю. Н. Лопатин, Б. П. Юрьев // Металлы. – 2002. – № 5. – С. 3–11.

60. Ростовцев, С. Т. Механизм реакции восстановления окиси железа / С. Т. Ростовцев, М. Р. Мойсик, А. П. Ем // Сталь. – 1953. – № 1. – С. 7–12.

61. Эдстрем, И. О. Механизм восстановления окислов железа / И. О. Эдстрем // Проблемы современной металлургии. – 1954. – № 4 (16). – С. 3–9.

62. Блейфус, Р. Л. Изменение объема на стадии гематит–магнетит, относящееся к разбуханию железных руд и окатышей при восстановлении / Р. Л. Блейфус // Экспресс-информация. Черная металлургия. – 1972. – № 14. – С. 1–7.

63. Brill-Edwards, P. The influence of structural changes on strength of sintered pressed hematite / P. Brill-Edwards [et. al.] // Iron Steel Inst. – 1969. – Vol. 207. – № 12. – P. 1565–1577.

64. Фом Энде, Г. Влияние щелочей на разбухание и разрушение окатышей / Г. Фом Энде, К. Греббе, З. Томалла, Э. Э. Гофман // Черные металлы. – 1970. – № 13. – С. 10–20.

65. Гофман, Э. Э. Прочность и разбухание гематитовых окатышей из магнетитового концентрата / Э. Э. Гофман, Х. Рауш, В. Тум, Э. Айзерман // Черные металлы. – 1970. – № 13. – С. 21–28.

66. Меламуд, С. Г. Исследование процесса восстановления гематита до магнетита / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Металлы. – 2001. – № 1. – С. 3–10.

67. Авдоница, М. П. Исследование минералообразования при обжиге и спекании качканарского титаномагнетитового концентрата : Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск : СГИ, 1975. – 293 с.

68. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М. : Химия, 1978. – 322 с.

69. Сапожников, Э. Я. Возможности применения вольтамперометрии для исследования структуры несовершенных кристаллов / Э. Я. Сапожников, Е. М. Ройзенблат, В. В. Климов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10. – № 6. – С. 1085–1088.

70. Чернышев, А. М. Кинетическое уравнение для описания процесса восстановления железорудных материалов / А. М. Чернышев, Н. К. Корнилова // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 242. – № 2. – С. 360–382.

71. **Швыдкий, В. С.** Теплофизика металлургических процессов для магистров : учеб. пособие / В. С. Швыдкий, В. И. Матюхин, О. Ю. Шешуков, Г. М. Дружинин. – Екатеринбург : УрФУ, 2016. – 321 с.

72. **Швыдкий, В. С.** Физика. Теплопроводность. Конвекция / В. С. Швыдкий, Б. П. Юрьев, Ю. Г. Ярошенко, В. И. Матюхин. – Екатеринбург : УрФУ, 2010. – 91 с.

73. **Влияние** температуры и состава газа на кинетику обжига окатышей / Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков, Г. М. Майзель, Р. Ф. Кузнецов, Я. Л. Белоцерковский, А. Н. Кетов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1972. – № 4. – С. 32–36.

74. **Копырин, И. А.** Производство окатышей различной основности / И. А. Копырин, Ю. М. Борц, Н. Ф. Траур. – М. : Металлургия, 1975. – 192 с.

75. **Ручкин, Н. Е.** Производство железорудных окатышей / Н. Е. Ручкин. – М. : Металлургия, 1976. – 184 с.

76. **Комиссаров, Г. М.** Окисление магнетитом, гематитом и углекислым газом / Г. М. Комиссаров, И. С. Куликов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1976. – № 1. – С. 24–28.

77. **Танутров, Н. Н.** Кинетика и макромеханизм термического разложения сульфата кальция : сб. науч. тр. АН Каз ССР / Н. Н. Танутров, Е. А. Смоленская // Комплексное исследование минерального сырья. – Алма-Ата. 1971. – № 11. – С. 77–82.

78. **Окунев, А. Н.** Окисление железа и серы в окисдно-сульфидных системах / А. Н. Окунев, М. Д. Галимов. – М. : Наука, 1983. – 126 с.

79. **Абзалов, В. М.** Процессы десульфурации при обжиге железорудных окатышей / В. М. Абзалов, А. В. Судай, Б. П. Юрьев // Сталь. – 2008. – № 12. – С. 20–24.

80. **Берман, Ю. А.** Основные закономерности производства окатышей / Ю. А. Берман. – Челябинск : Металлургия, 1991. – 184 с.

81. **Меламуд, С. Г.** Изучение механизма и кинетики десульфурации железорудных окатышей / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Н. А. Спирин // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 8. – С. 14–17.

82. **Горчаков, Г. И.** Коэффициенты термического расширения и температурные деформации строительных материалов / Г. И. Горчаков, И. И. Лифанов, Л. Н. Терехин. – М. : Изд-во стандартов, 1968. – 167 с.

83. **Сидоров, В. Н.** Сопротивление материалов / В. Н. Сидоров. – М. : Архитектура, 2013. – 304 с.

84. **Горшков, А. Г.** Теория упругости и пластичности / А. Г. Горшков, Э. И. Старовойтов, Д. В. Тарлаковский. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 416 с.

85. **Илюшин, А. А.** Пластичность. Упругопластические деформации / А. А. Илюшин. – М. : Логос, 2004. – 388 с.

86. **Тайра, С.** Теория высокотемпературной прочности материалов / С. Тайра, Р. Отани. – М. : Metallurgy, 1986. – 280 с.
87. **Радченко, В. П.** Реологическое деформирование и разрушение материалов и элементов конструкций / В. П. Радченко, Ю. А. Еремин. – М. : Машиностроение-1, 2004. – 265 с.
88. **Малкин, А. Я.** Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – М. : Профессия, 2007. – 560 с.
89. **Меламуд, С. Г.** Изменение прочности железорудных окатышей в процессе термической обработки и способы ее повышения / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Сталь. – 2014. – № 3. – С. 6–11.
90. **Ростовцев, С. Т.** О топохимических и структурных особенностях процессов упрочняющего обжига и восстановления офлюсованных окатышей газами / С. Т. Ростовцев, В. Ф. Авдеев // Механизм и кинетика восстановления металлов. – М. : Наука, 1970. – С. 115–125.
91. **Метод** оценки предельных напряжений в железорудных окатышах / Л. Ф. Алексеев, И. Р. Винокурова, В. А. Горбачев [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1984. – № 10. – С. 21–22.
92. **Термический** анализ минералов и горных пород / В. П. Иванов, Б. К. Касатов, Т. Н. Красовин [и др.]. – М. : Недра, 1974. – 399 с.
93. **Логинов, В. И.** Газопроницаемость агломерата и окатышей / В. И. Логинов, С. М. Соломатин, А. Т. Корж // Металлургия и коксохимия. – Киев : Техника, 1970. – № 19. – С. 46–51.
94. **Кузнецов, В. Д.** Поверхностная энергия твердых тел / В. Д. Кузнецов. – М. : ГИТТЛ, 1954. – 220 с.
95. **Клебанов, О. Б.** Справочник технолога по обогащению / О. Б. Клебанов, Л. Я. Шубов, Н. К. Щеглова. – М. : Недра, 1974. – 472 с.
96. **Коротич, В. И.** Теоретические основы окомкования железорудных материалов / В. И. Коротич. – М. : Металлургия, 1966. – 152 с.
97. **Жуковский, В. М.** Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах / В. М. Жуковский, А. Н. Петров. – Свердловск : Изд-во Уральского ин-та, 1987. – Ч. 1. – 168 с. – Ч. 2. – 135 с.
98. **Определение** структурных характеристик исходных окатышей / Г. М. Майзель, В. И. Клейн, В. М. Абзалов [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1980. – № 11. – С. 29–33.
99. **Скороход, В. В.** Физико-металлургические основы спекания порошков / В. В. Скороход, С. М. Солонин. – М. : Металлургия, 1984. – 159 с.
100. **Агеенков, В. Г.** Металлургические расчеты / В. Г. Агеенков, Я. Я. Михин. – М. : Металлургия, 1962. – 206 с.
101. **Формирование** оптимальной исходной структуры окатышей / Г. М. Майзель, В. М. Абзалов, В. И. Клейн [и др.] // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – № 6. – С. 8–11.

102. **Кипарисов, С. О.** Порошковая металлургия / С. О. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1980. – 496 с.
103. **Шемякин, Е. И.** О свободном разрушении твердых тел / Е. И. Шемякин // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 300. – С. 1090–1094.
104. **Юрьев, Б. П.** Изучение коэффициентов массообмена при окислительном обжиге офлюсованных окатышей / Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков, М. П. Авдоница, И. Г. Топорищев // Известия вузов. Черная металлургия. – 1974. – № 2. – С. 21–24.
105. **Кафаров, В. В.** Основы массопередачи / В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1962. – 655 с.
106. **Юрьев, Б. П.** Исследование особенностей тепло- и массообмена при окислительном обжиге офлюсованных магнетитовых окатышей : Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1971. – 208 с.
107. **Статников, Б. Ш.** Теплотехнические особенности упрочняющего обжига железорудных окатышей на машинах конвейерного типа : Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1972. – 175 с.
108. **Тимофеев, В. Н.** Теплообмен в слое / В. Н. Тимофеев // Известия Всесоюзного теплотехнического института. – 1949. – № 2. – С. 12–17.
109. **Ball, D. F.** Some studies of pellet firing. Pt. 2. Oxidation of magnetite and desulphurization / D. F. Ball, F. G. Butter, H. Ratter // Iron and Steel. – 1966. – Vol. 39. – № 4. – P. 150–153.
110. **Ростовцев, С. Т.** Теория металлургических процессов / С. Т. Ростовцев. – М. : Metallurgizdat, 1956. – 515 с.
111. **Богданди, Л. Ф.** Восстановление железных руд / Л. Ф. Богданди, Г. Ю. Энгель. – М. : Металлургия, 1971. – 519 с.
112. **Шкодин, К. К.** Диффузия газов в пористых телах : сб. науч. тр. Ленинград. политехн. ин-та / К. К. Шкодин. – М. ; Л. : Metallurgizdat, 1964. – № 225. – С. 33–53.
113. **Металлургические свойства безобжиговых окатышей из лисаковского гравитационного концентрата** / В. Г. Манчинский, Н. А. Ярхо, Н. М. Якубцинер [и др.] // Бюл. ЦНИИ ЧМ. – 1971. – № 6 (650). – С. 28–32.
114. **Шкодин, К. К.** Механизм и закономерности влияния давления газа на скорость восстановления железа / К. К. Шкодин, С. С. Ефремов, А. В. Пегушин // Механизм и кинетика восстановления металлов. – М. : Наука, 1970. – С. 95–102.
115. **Абзалов, В. М.** Теплотехнические исследования процесса обжига качканарских окатышей : Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1975. – 177 с.
116. **Бретшнайдер, С.** Свойства газов и жидкостей / С. Бретшнайдер. – М. ; Л. : Химия, 1966. – 535 с.

117. **Шаврин, С. В.** Восстановления, теплообмен и гидродинамика в доменном процессе : сб. науч. тр. ин-та металлургии Урал. филиала АН СССР ; вып. 24 / Шаврин С. В. – Свердловск, 1970. – С. 25–30.

118. **Статников, Б. Ш.** Массообменные процессы при обжиге офлюсованных окатышей. Сообщение 1 / Б. Ш. Статников, С. Г. Братчиков, Б. П. Юрьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 1972. – № 6. – С. 40–42.

119. **Копырин, И. А.** Влияние магнезии на свойства офлюсованных железорудных окатышей / И. А. Копырин, Н. И. Перминов, Ю. М. Борц // Известия вузов. Черная металлургия. – 1970. – № 6. – С. 28–32.

120. **Похвиснев, А. Н.** О механизме упрочнения окатышей при обжиге / А. Н. Похвиснев, Б. А. Савельев // Сталь. – 1958. – № 2. – С. 105–109.

121. **Юсфин, Ю. С.** О природе упрочнения окатышей / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич, Л. Ю. Савицкая // Известия вузов. Черная металлургия. – 1968. – № 9. – С. 31–34.

122. **Юрьев, Б. П.** Исследование массообмена при окислительном обжиге офлюсованных окатышей / Б. П. Юрьев // Металлы. – 2000. – № 3. – С. 3–11.

123. **Статников, Б. Ш.** Массообменные процессы при обжиге офлюсованных окатышей. Сообщение 2 / Б. Ш. Статников, С. Г. Братчиков, Б. П. Юрьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 1972. – № 8. – С. 42–45.

124. **Абзалов, В. М.** Влияние основности и скорости нагрева на эффективные теплофизические характеристики окатышей / В. М. Абзалов, Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков // Известия АН СССР, Металлы. – 1976. – № 6. – С. 10–17.

125. **Китаев, Б. И.** Теплообмен в шахтных печах / Б. И. Китаев, Ю. Г. Ярошенко, В. Д. Сучков. – М. : Металлургиздат, 1957. – 280 с.

126. **Anzelius, A.** Über Erwärmung Vermittels durchströmen. Medien / A. Anzelius // Zt Angew. Math. und Mech. – В. 6. – August, 1926. – 4 h.

127. **Schumann, T. E.** Heat transfer a liquid flowing a prons prism / T. E. Schumann // J. of the Franklin Institute. – 1929. – Vol. 208.

128. **Китаев, Б. И.** Теплообмен в шахтных печах / Б. И. Китаев. – М. : Металлургиздат, 1945. – 152 с.

129. **Иванцов, Г. П.** Прогрев неподвижного слоя шаров потоком горячего газа / Г. П. Иванцов, Б. Я. Любов // Доклады АН СССР. – 1952. – Т. 86. – № 2. – С. 293–296.

130. **Тимофеев, Н. Н.** Теплообмен в слое кусковых материалов / Н. Н. Тимофеев // Регенеративный теплообмен. – М. : Металлургиздат, 1962. – С. 472–494.

131. **Тимофеев, В. Н.** Закономерности нагрева неподвижного слоя : сб. науч. тр. ВНИИМТ / В. Н. Тимофеев, Ф. Р. Шкляр, М. В. Раева. – М. : Металлургия, 1970. – № 23. – С. 180–194.

132. **Munro, W. D.** Solid-Fluid Heat Exchange in Moving Beds / W. D. Munro, N. R. Amundson // Ind. Eng. Chem. – 1950. – № 42. – 1481 p.

133. **Заварзин, В. П.** Нагрев рудоугольных окатышей в конвейерной печи : Дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1970. – 153 с.

134. **Исследование** работы зоны охлаждения на обжиговой машине типа ОК–108 : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Теплотехника обжиговых и агломерационных машин конвейерного типа. Теплотехника сталеплавильных процессов» / Я. Л. Белоцерковский, Г. М. Майзель, А. Е. Онищенко [и др.]. – М. : Metallurgy, 1969. – № 18. – С. 75–84.

135. **Охлаждение** агломерата и окатышей / С. Г. Братчиков, Г. Н. Намятов, В. С. Швыдкий, Ф. Р. Шкляр. – М. : Metallurgy, 1975. – 208 с.

136. **Расчет** температурных полей материала и газа в неподвижном слое по номограммам / А. С. Телегин, В. П. Заварзин, Б. И. Китаев, Н. М. Казанцева // Известия вузов. Черная металлургия. – 1970. – № 2. – С. 152–154.

137. **Теплотехнические** расчеты агрегатов для окускования железорудных материалов / С. В. Базилевич, В. М. Бабошин, Я. Л. Белоцерковский [и др.]. – М. : Metallurgy, 1979. – 208 с.

138. **К расчету** теплообмена в слое обжигаемых офлюсованных окатышей и параметров зоны обжига / Б. П. Юрьев, С. Г. Братчиков, Б. Ш. Статников [и др.] // Известия вузов. Черная металлургия. – 1973. – № 4. – С. 29–32.

139. **Телегин, А. С.** Методы расчета теплообмена в слое железорудных окатышей / А. С. Телегин, Б. П. Юрьев, В. С. Хомутинин // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 1. – С. 14–22.

140. **Бережной, Н. Н.** Исследование газопроницаемости и теплообмена в слое железорудных окатышей при обжиге на колосниковой решетке / Н. Н. Бережной // Сталь. – 1965. – № 2. – С. 107–112.

141. **Теплотехнические** расчеты металлургических печей / Б. И. Китаев, Б. Ф. Зобнин, В. Ф. Ратников [и др.]. – М. : Metallurgy, 1970. – 528 с.

142. **Исследование** работы газодутьевых средств в схеме газовоздушных потоков обжиговых машин типа ОК–108 : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Теплотехника обжиговых и агломерационных машин конвейерного типа. Теплотехника сталеплавильных процессов». / Я. Л. Белоцерковский, Д. А. Шарыгин, Г. М. Майзель [и др.]. – М. : Metallurgy, 1969. – № 18. – С. 84–104.

143. **Телегин, А. С.** Изменение порозности слоя окатышей по длине обжиговой машины / А. С. Телегин, Б. П. Юрьев, В. С. Хомутинин // Известия вузов. Черная металлургия. – 1984. – № 10. – С. 99–103.

144. **Гребенников, В. С.** Оптимизация процесса получения металлизированных окатышей в шахтных печах : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М. : МИСиС, 1982. – 20 с.

145. **Амдур, А. М.** Исследование теплотехнических особенностей плавки металлизированных окатышей в дуговых сталеплавильных печах : Дисс. ... канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им С.М. Кирова, 1979. – 151 с.

146. **Меламуд, С. Г.** Кинетика взаимодействия углерода с оксидной фазой металлизированных окатышей / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Сталь. – 2013. – № 5. – С. 8–13.

147. **Дельман, Б.** Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельман. – М. : Мир, 1972. – 534 с.

148. **Статников, Б. Ш.** Исследование температурных интервалов фазовых переходов в процессе обжига магнетитовых окатышей / Б. Ш. Статников, Л. И. Каплун, С. Г. Братчиков // Известия вузов. Черная металлургия. – 1977. – № 9. – С. 24–29.

149. **Голиков, И. Н.** Ванадий в стали / И. Н. Голиков, М. И. Гольдштейн, И. П. Мурзин. – М. : Металлургия, 1968. – 292 с.

150. **Андреев, С. Е.** Закономерности измельчения и исчисления характеристик гранулометрического состава / С. Е. Андреев, В. Б. Товаров, В. А. Перов. – М. : Госметаллургиздат, 1959. – 469 с.

151. **Вентцель, Е. С.** Теория вероятностей / Е. С. Вентцель. – М. : Наука, 1969. – 576 с.

152. **Гребенкин, Г. А.** Исследование процесса упрочнения при термообработке офлюсованных окатышей из магнетитовых концентратов : Автореф. дис. канд. техн. наук. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова, 1975. – 24 с.

153. **Юрьев, Б. П.** Методика определения физико-химических характеристик зернистых материалов / Б. П. Юрьев, В. С. Хомутинин, А. С. Чуркин // Известия вузов. Черная металлургия. – 1989. – № 6. – С. 13–16.

154. **Боришанский, В. М.** Сопротивление и движение воздуха через слой шаров / Боришанский В. М. ; под ред. Г. Ф. Кнорре // Вопросы аэродинамики и теплопередачи в котельно-топочных процессах. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1958. – С. 290–298.

155. **Жаворонков, Н. М.** Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах / Жаворонков Н. М. – М. : Госиздат «Советская наука», 1944. – 224 с.

156. **Shuetr, H. J.** Durck störmund-sverhalten von Formkoks – Erz - Stükkoks – Systemen / H. J. Shuetr, O. Abel // Arch. Eisenhüttenw. – 1974. 45. – № 5. – P. 279–285.

157. **Минский, Е. М.** О турбулентной фильтрации в пористых средах / Е. М. Минский // ДАН СССР. – 1951. – 28 с.

158. **Ровенский, И. И.** / Исследование газопроницаемости слоя окатышей / И. И. Ровенский, Н. Н. Бережной // Известия вузов. Черная металлургия. – 1964. – № 1. – С. 27–32.

159. **Кузнецов, Р. Ф.** Газопроницаемость неподвижного слоя железорудных окатышей : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Теплотехника обжиговых и агломерационных машин конвейерного типа. Теплотехника сталеплавильных процессов» / Р. Ф. Кузнецов, Ю. И. Мерзляков, Г. М. Антуганова. – М. : Металлургия, 1969. – № 18. – С. 11–14.

160. **Бернштейн, Р. С.** Обобщенный метод расчета аэродинамического сопротивления загруженных сечений : сб. «Вопросы аэродинамики и теплопередачи в котельно-топочных процессах» / Р. С. Бернштейн, В. В. Померанцев, С. Л. Шагалова / под ред. Г. Ф. Кнорре. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1958. – С. 267–289.

161. **Чечеткин, А. В.** Высокотемпературные теплоносители / А. В. Чечеткин. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1962. – 424 с.

162. **Червоткин, В. В.** Аэродинамическое сопротивление кусковой руды : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Теплотехника подготовки металлургического сырья» / В. В. Червоткин, Ю. Е. Минаев. – М. : Металлургия, 1969. – № 16. – С. 67–75.

163. **Чукин, В. В.** Гидравлическое сопротивление неподвижного плотного слоя : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Теплотехника подготовки металлургического сырья» / В. В. Чукин, Р. Ф. Кузнецов. – М. : Металлургия, 1969. – № 16. – С. 50–59.

164. **Телегин, А. С.** Гидравлическое сопротивление слоя железорудных окатышей / А. С. Телегин, Б. П. Юрьев, В. С. Хомутигин // Металлы. – 1985. – № 4. – С. 3–11.

165. **Логинов, В. И.** Газопроницаемость агломерата и окатышей : сб. «Металлургия и коксохимия» / В. И. Логинов, С. М. Соломатин, А. Т. Корж. – Киев : Техника, 1970. – № 19. – С. 46–51.

166. **Бережной, Н. Н.** Окомкование тонкоизмельченных концентратов железных руд / Н. Н. Бережной, Г. В. Губин, Л. А. Дрожилов. – М. : Недра, 1971. – 174 с.

167. **Аэродинамические** характеристики обжиговых конвейерных машин // Р. Ф. Кузнецов, Г. М. Майзель, Я. Л. Белоцерковский [и др.] // Металлург. – 1974. – № 7. – С. 27–31.

168. **Исследование** работы зоны сушки обжиговой машины типа ОК–108 : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Теплотехника сталеплавильных процессов» / Г. М. Майзель, Я. Л. Белоцерковский, А. Е. Онищенко [и др.]. – М. : Металлургия, 1969. – № 18. – С. 44–53.

169. **Минц, Д. М.** Гидравлика зернистых материалов / Д. М. Минц, С. А. Шуберт. – М. : Изд-во Минкомхоза РСФСР, 1955. – 110 с.

170. **Чукин, В. В.** Гидравлическое сопротивление неподвижного и подвижного слоя кусковых материалов : сб. науч. тр. ВНИИМТ «Обжиг руд, плавильные печи, нагрев и охлаждение стали» / В. В. Чукин, Р. Ф. Кузнецов. – Свердловск : ВНИИМТ, 1967. – № 17. – С. 26–33.
171. **Есин, О. А.** Полимерная модель и поверхностное натяжение силикатов и ванадатов / О. А. Есин // ЖФХ. – 1977. – № 51. – С. 2930–2932.
172. **Есин, О. А.** О совершенных ионных растворах силикатных полимеров / О. А. Есин // ЖФХ. – 1973. – № 47. – С. 2320–2323.
173. **Меламуд, С. Г.** Поверхностное натяжение, полимеризация и изменение полимерной структуры силикатных расплавов с температурой / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук // Металлы. – 2001. – № 3. – С. 3–9.
174. **Попель, С. И.** Теория металлургических процессов / С. И. Попель. – М. : ВИНТИ, 1971. – 132 с.
175. **Тоор, G.** An activity of ions in silicate melts / G. Toor, C. Samis // Trans. Met. Soc. AIME. – 1962. – Vol. 224. – P. 878, 879.
176. **Попель, С. И.** Поверхностное натяжение бинарных расплавов MeO-SiO_2 / С. И. Попель, В. И. Соколов, О. А. Есин // ЖФХ. – 1969. – № 43. – С. 3175–3178.
177. **Аппен, А. А.** Некоторые обобщенные данные о поверхностном натяжении силикатных расплавов / А. А. Аппен, С. С. Каялова // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев : Изд-во АН УССР, 1963. – С. 347–355.
178. **Есин, О. А.** О константах равновесия реакций образования расплавленных силикатов / О. А. Есин // Физико-химические основы процессов цветной металлургии. – Свердловск. – 1972. – Вып. 104. – С. 66–71.
179. **Есин, О. А.** Применение теории полимеров к расплавленным силикатам / О. А. Есин // Физико-химические исследования металлургических процессов. – Свердловск : УПИ им. С.М. Кирова. – 1974. – Вып. № 1. – С. 5–17.
180. **Топорищев, Г. А.** Вязкость и полимеризация в силикатных расплавах / Г. А. Топорищев, Л. Б. Брук // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – № 6. – С. 63–68.
181. **Брук, Л. Б.** О растворимости цветных металлов в шлаках / Л. Б. Брук // Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – № 4. – С. 52–55.
182. **Брук, Л. Б.** Сравнительный метод оценки вязкости многокомпонентных силикатных расплавов / Л. Б. Брук // Расплавы. – 1988. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 14–17.
183. **Попель, С. И.** Поверхностное натяжение простейших оксидных систем / С. И. Попель, О. А. Есин // ЖФХ. – 1956. – № 30. – С. 1193–1196.
184. **Козакевич, П. П.** Изучение поверхностного натяжения расплавов CaO-FeO-SiO_2 / П. П. Козакевич, А. Ф. Кононенко // ЖФХ. – 1940. – Т. 14. – № 8. – С. 1118–1121.

185. **Kidd, M.** Measurement of the surface tension of Fe – saturated iron silicate and Fe – saturated calcium ferrite melts by Padday's cone technique / M. Kidd, D. R. Gaskell // *Met. Trans.* – 1986. – Vol. 17. – В. 1–4. – Р. 771–776.
186. **Белов, Н. Н.** Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов / Белов Н. Н. // *Стеклообразное состояние.* – М. ; Л. : Наука. – 1969. – С. 91–98.
187. **Pretner, B.** To ion theory of silicate melts / B. Pretner // *Berichte Buns. Ges. Phys. Chem.* – 1968. – Vol. 12. – Р. 773–777.
188. **Брук, Л. Б.** Связь энтропии плавления с полимеризацией в силикатных расплавах / Л. Б. Брук, Г. А. Топорищев, С. Г. Меламуд // *ЖФХ.* – 1979. – № 53. – С. 205, 206.
189. **Эллиот, Д. Ф.** Термохимия сталеплавильных процессов / Д. Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М. : Metallurgia, 1969. – 252 с.
190. **Рябчиков, И. Д.** Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов / И. Д. Рябчиков. – М. : Наука, 1965. – 120 с.
191. **Бабушкин, В. И.** Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov – Петросян. – М. : Стройиздат, 1965. – 351 с.
192. **Gaskell, D. R.** Thermodynamic properties of liquid silicates on base Masson polymer theory / D. R. Gaskell // *Met. Trans.* – 1973. – Vol. 4. – Р. 185–190.
193. **Есин, О. А.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2 / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М. : Metallurgia, 1966 – 702 с.
194. **Янишевский, В. М.** Влияние скорости охлаждения жидких органических веществ на переход их в твердоаморфное состояние / В. М. Янишевский // *ЖФХ.* – 1973. – № 53. – С. 294–297.
195. **Debye, P.** Polar molecules. The Chemical Catalog / P. Debye. – Company, 1929. – 83 p.
196. **Мазурин, О. В.** Свойства стекол и стеклообразующих расплавов : справ. Т. 1 / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швейко – Швайковская. – Л. : Наука, 1973. – 444 с.
197. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров / К. К. Стрелов. – М. : Metallurgia, 1970. – 216 с.
198. **Меламуд, С. Г.** Исследование жидкофазного спекания в дисперсных многокомпонентных системах на основе оксидов железа / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук // *Металлы.* – 2001. – № 2. – С. 3–11.
199. **Попель, С. И.** Поверхностные явления в высокотемпературных процессах / С. И. Попель // *Теория металлургических процессов.* – М. : ВИНТИ, 1978. – Т. 4. – С. 100–107.
200. **Coble, R. L.** Sintering crystalline solids. J. Intermediate and final state diffusion models / R. L. Coble // *J. Appl. Phys.* – 1960. – Vol. 32. – № 5. – Р. 787–796.

201. **Аюкаев, Р. И.** К вопросу исследования структуры многокомпонентных пористых сред на основе их математического моделирования / Р. И. Аюкаев, В. К. Кивран // ЖФХ. – 1975. – № 69. – С. 1038–1041.

202. **Воробьев, В. А.** Применение физико-математических методов в исследовании свойств бетона / В. А. Воробьев, В. К. Кивран, В. П. Корякин. – М. : Высш. шк., 1977. – 271 с.

203. **Салтыков, С. А.** Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Metallurgia, 1976. – 373 с.

204. **Kingery, W. D.** Bond development during sintering in the presence of liquid phase / W. D. Kingery // J. Appl. phys. – 1959. – Vol. 30. – P. 301–310.

205. **Еременко, В. Н.** Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко. – Киев : Наук. думка, 1968. – 123 с.

206. **Гегун, А. Я.** Физика спекания / А. Я. Гегун. – М. : Наука, 1967. – 300 с.

207. **Mitsuo, S.** Исследование кинетики растворения окислов в расплаве системы $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ применительно к спеканию железных руд / S. Mitsuo, T. Nobuo, O. Kyoji // Кабасаки Сэйтэцу Тихо. – 1977. – Vol. 9. – № 1–2. – P. 6–13.

208. **О природе** шлаковой связки железорудных окатышей / З. И. Некрасов, Г. М. Дроздов, Ю. С. Шмелев [и др.] // Сталь. – 1978. – № 8. – С. 688–695.

209. **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М. : Metallurgia, 1976. – 543 с.

210. **Frohberg, M. G.** Die Anwendung der Ionen thearie auf metallurgische Schlaken unter besonderer Berücksichtigung der Sauerstoff – und Schwefelverteilung / M. G. Frohberg // Arch. Eisen – hüttenvesen. – 1961. – B. 32. S. 597–606.

211. **Скорород, В. В.** Реологические основы теории спекания / В. В. Скорород. – Киев : Наук. думка, 1972. – 151 с.

212. **Меламуд, С. Г.** Модель жидкофазноо спекания в дисперсных многокомпонентных железорудных системах / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук // Металлы. – 2001. – № 4. – С. 3–6.

213. **Абросимов, А. С.** Взаимодействие железистых расплавов с железорудными материалами / А. С. Абросимов, Э. Г. Гаврин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1976. – № 6. – С. 31–34.

214. **Сумм, Б. Д.** Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 231 с.

215. **Зависимость** прочности обожженных окатышей от их пористости / Н. Н. Бережной, А. В. Петров, С. А. Федоров [и др.] // Бюл. НТИ. Черная металлургия. – 1976. – № 7. – С. 29–30.

216. **Ландау, Л. Д.** Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1965. – 203 с.
217. **Скорород, В. В.** Электрическая проводимость, модули эластичности и коэффициенты вязкости пористых тел / В. В. Скорород // Порошковая металлургия. – 1961. – № 2. – С. 14–20.
218. **Броунштейн, Б. И.** Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах / Б. И. Броунштейн, Г. А. Фишбейн. – Л. : Химия, 1977. – 280 с.
219. **Кайбичева, М. Н.** Определение фаз футеровки индукционных печей по диаграммам состояния / М. Н. Кайбичева // Огнеупоры. – 1978. – № 11. – С. 45–48.
220. **Белюстин, А. А.** Эффект Мёссбауэра в щелочножелезосиликатных стеклах / А. А. Белюстин, Ю. М. Останевич, А. М. Писаревский [и др.] // ФТТ. – 1965. – № 7. – С. 1447–1451.
221. **Baes, C. F. Jr.** A polymer model for BeF_2 and SiO_2 melts / C. F. Baes Jr // J. Solid State Chem. – 1970. – Vol. 1. – P. 159–169.
222. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – Киев : Наук. думка, 1970. – 544 с.
223. **Есин, О. А.** Электролитическая природа жидких шлаков / О. А. Есин. – Свердловск : Изд-во Дома техники, УПИ, 1946. – 41 с.
224. **Бокрис, Дж.** Некоторые проблемы современной электрохимии / Дж. Бокрис. – М. : ИЛ, 1962. – 392 с.
225. **Richardson, F.** The changing world of Extraction / F. Richardson. – London University. – 1958. – 152 p.
226. **Masson, C. R.** // Proc. Roy.Soc. – 1965. – Vol. 287. – P. 201–221.
227. **Masson, C. R.** // J. Amer. Ceram. Soc. – 1968. – Vol. 51. – P. 134–143.
228. **Hess, P. C.** // Geochimica et Cosmoch. Acta. – 1971. – Vol. 35. – P. 289–306.
229. **Masson, C. R.,** Smith I. B., Whiteway S. G. // Canad. J. Chem. – 1970. – Vol. 48. – P. 1456–1468.
230. **Меламуд, С. Г.** Расчет вязкости кальциево-железисто-силикатных систем с использованием полимерной модели / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2000. – С. 26–31.
231. **Глестон, С.** Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдлер, Э. Эйринг. – М. : ИЛ, 1948. – 466 с.
232. **Hofmaier, G.,** Urbach G. // Ski.Ser. – 1968. – В. 4. – P. 25–29.
233. **Schenk, H. S.,** Froberg M. G., Eohde W. // Arch. f.d. Eisenhuttenwes. – 1961. – В. 32. – № 8. – P. 521–523.
234. **Жмойдин, Г. И.** В кн. : Свойства и структура шлаковых расплавов / Г. И. Жмойдин. – М. : Наука, 1970. – С. 73–93.
235. **Ермолаева, Е. В.** В кн. : Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков / Е. В. Ермолаева, И. Г. Стрюк. – Л. : Химия, 1969. – С. 20–23.

236. **Семенченко, В. К.** Поверхностные явления в металлах и сплавах / В. К. Семенченко. – М. : ГИТЛ, 1957. – 491 с.

237. **Немилов, С. В.** Анализ энергетических параметров активации и природа вязкого течения неорганических стекол. В кн. : Успехи реологии полимеров / С. В. Немилов. – М. : Химия, 1970. – С. 241–252.

238. **Bockris, J. M.** Viscous flow in silica and binary liquidsilicates / J. M. Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener // Trans. Faraday Soc. – 1955. – Vol. 51. – P. 1734–1740.

239. **Минаков, А. Г.** Область стеклообразования в системе $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. В кн. : Вопросы химии и химической технологии / А. Г. Минаков, М. Ф. Чоловский, М. Д. Щеглова. – Харьков : Вища шк., 1962. – Вып. 29. – С.162–168.

240. **Кожуров, В. А.** Термодинамика металлургических шлаков / В. А. Кожуров. – Свердловск : Металлургия, 1995. – 163 с.

241. **Аппен, А. А.** Расчет энергии связи в окислах / А. А. Аппен, В. Б. Глушкова, С. С. Каялова // ЖНМ. – 1965. – № 4. – С. 576–579.

242. **Юсфин, Ю. С.** Вязкость расплавов, содержащих окись железа / Ю. С. Юсфин, А. А. Юсупходжаев, А. К. Новиков // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1967. – № 9. – С. 17–19.

243. **Влияние** основности силикатной связки на прочность железорудных окатышей при восстановлении / Ф. М. Журавлев, Т. Я. Малышева, А. В. Мерлин [и др.] // Металлург. – 1977. – № 8. – С.8–11.

244. **Свойства** расплавов, образованных при обжиге окатышей из лебединского концентрата / Ю. С. Юсфин, Т. Н. Базилевич, Ю. А. Литвиненко // Сталь. – 1978. – № 4. – С. 301–305.

245. **Меламуд, С. Г.** О шлакообразовании при термообработке окучкованных продуктов из качканарских концентратов / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук // Металлы. – 2001. – № 6. – С. 3–9.

246. **Лазарев, А. Н.** Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев. – Л. : Наука, 1969. – 347 с.

247. **Драго, Л.** Физические методы в неорганической химии / Л. Драго. – М. : Мир, 1967. – 464 с.

248. **Братчиков, С. Г.** Теплосмкость и теплота образования ферритов кальция / С. Г. Братчиков, Г. А. Топорищев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1967. – № 12. – С. 8–11.

249. **Исследование** физико-химических процессов при окислительном обжиге офлюсованных окатышей из качканарского концентрата методами ИК-спектроскопии и дериватографии / А. Д. Шишкина, С. Г. Меламуд, А. М. Комлев [и др.] // Тез. докл. Всесоюз. науч-техн. конф. по проблемам обогащения и окучковывания полезных ископаемых. – Л. : [б. и.], 1974. – С. 88–90.

250. **Жунина, Л. А.** Изменение микротвердости диопсидовых стекол в зависимости от процесса диопсидообразования в шихтах. В кн. : Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол / Л. А. Жунина, Н. С. Бесова, Н. П. Кузьменков. – М. : [б. и.], 1972. – С. 339–348.
251. **Термический** анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. П. Розилова. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.
252. **Будников, П. П.** Реакции в твердых фазах / П. П. Будников, А. С. Бережной. – М. : Промстройиздат, 1949. – 88 с.
253. **Brindlay, G.W.** A structural study of thermal transformation of serpentine minerals to forsterite / G. W. Brindlay, J. A. Zussman // Amer. Miner. – 1957. – Vol.42. – P. 461–474.
254. **Брон, В. А.** Исследование фазовых превращений в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})\text{-SiO}_2$ / В. А. Брон // Неорганические материалы. – 1972. – Т. 18. – № 11. – С. 146–149.
255. **Диаграммы** состояния неметаллических систем. Вып. 4 / Б. Л. Доброцветов ; ред. Д. Л. Агеева. – М. : [б. и.], 1969. – 99 с.
256. **John, M. H.** Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic / M. H. John, P. W. Mary, C. B. Lowrence // Anal. Chem. – 1950. – Vol. 22. – № 12. – P. 1478–1490.
257. **Диаграммы** состояния силикатных систем. Т. 1. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. – Л. : Наука, 1969. – 822 с.
258. **Меламуд, С. Г.** Кинетика жидкофазного спекания в дисперсных многокомпонентных системах на основе окислов железа. Сообщение 2 / С. Г. Меламуд, Л. Б. Брук, Г. А. Топорищев // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1979. – № 8. – С. 5–9.
259. **Меламуд, С. Г.** Влияние физико-химических свойств силикатных связок на структуру обожженных окатышей / С. Г. Меламуд, Б. П. Юрьев, Л. Б. Брук // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2002. – № 10. – С. 6–9.
260. **Чернышев, А. М.** Состав и свойства связок в офлюсованных железорудных материалах. В кн. : Подготовка железорудного сырья к металлургическому переделу / А. М. Чернышев, Т. Я. Малышева, Ф. М. Журавлев. – М. : Наука, 1973. – С. 66–77.

Научное издание

ЮРЬЕВ Борис Петрович
БРУК Лев Борисович
СПИРИН Николай Александрович
ШЕШУКОВ Олег Юрьевич
ГОЛЬЦЕВ Владимир Арисович
ШЕВЧЕНКО Олег Игоревич
МЕТЕЛКИН Анатолий Алексеевич

Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей

Редактор *Н. А. Чудина*

Подписано к печати 18.06.2018. Формат 60×90 ¹/₁₆
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Ризография
Усл. печ. л. 19,38. Уч.-изд. л. 21,7. Тираж 200 экз. Заказ № 2042

Ресурсный информационно-образовательный центр
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Нижнетагильский технологический институт (филиал)
622031, г. Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 59

Отпечатано в ОБИР НТИ (филиал) УрФУ

